ASSOZIATION UND HYDRATATION VON SILBERNITRAT IN ACETONITRIL

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Mathew J. Moolel

aus Kerala / Indien

Göttingen 1973

ASSOZIATION UND HYDRATATION VON SILBERNITRAT IN ACETONITRIL

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Mathew J. MOOLEL

aus Kerala / Indien

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Strehlow

Korreferent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 1973

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1970 bis August 1972 im Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. STREHLOW und Herrn Dr. H. SCHNEIDER angefertigt, denen ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen danke.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0072

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchung	4
1. Physikalisch-chemische Methoden, insbesondere die Leitfähigkeitsmethode	4
a) Leitfähigkeitszelle	6
b) Meßbrücke und Zubehör	13
c) Meßanordnung	14
2. Reinigung der Substanzen	22
3. Analyse von Leitfähigkeitsmessungen	28
a) Leitfähigkeitstheorien	28
b) Näherungsmethoden	38
c) Kritische Bemerkungen	40
4. Ergebnisse und Diskussion	43
III. Spektroskopische Untersuchung	61
1. Spektralanalysen	61
2. Solvens-Solvens - Effekte	68
3. Ion-Solvens - Effekte	70
4. Ion-Ion - Effekte	72
5. Diskussion	73
IV. Zusammenfassung	78
V. Literatur	81

I. EINLEITUNG

Mit der Solvatation von Ionen kann man Eigenschaften von Elektrolytlösungen erklären, die durch elektrostatische Modelle mit der Annahme der Dielektrizitätskonstanten eines unstrukturierten Mediums nicht erfaßt werden. Besonders deutlich sind solche Abweichungen in Lösungsmittelgemischen beobachtet worden. So konnten für Elektrolytlösungen, die Wasser in sehr geringer Konzentration enthalten, Gleichgewichtskonstanten für die Hydratation von Ionen mit einem oder mehreren Wassermolekülen bestimmt werden.

CHANTOONI und KOLTHOFF [1] bestimmten in Acetonitril-Lösungen die Sättigungskonzentration schwerlöslicher Elektrolyte in Abhängigkeit vom Wassergehalt (0 - 2 Mol H_2O / Liter Lösung). Aus den Daten für mehrere Kaliumsalze konnten sie widerspruchsfrei die Hydratationskonstante $K_1^+ = 1{,}0 \pm 0{,}2$ für das Kalium bestimmen:

$$M^+ + nW \overset{K_n^+}{\rightleftharpoons} M^+W_n \qquad (1)$$

Mit dieser Festsetzung wurden die Hydratationskonstanten weiterer Ionen berechnet. Deren Werte liegen größenordnungsmäßig im Bereich einer durch die statistische Verteilung von Wassermolekülen auf die Solvatationshüllen berechneten Konstanten. Das bedeutet, daß Acetonitril als inertes Lösungsmittel betrachtet werden darf, da seine Wechselwirkung mit den Ionen gegenüber der von Wasser vernachlässigt werden kann. Silber-

salze sind in der Gruppe der untersuchten Elektrolyte nicht enthalten. Hydratationskonstanten gleicher Größenordnung erhielten COGLY, BUTLER und GRUNWALD [2] aus Kernresonanzmessungen an Elektrolytlösungen in Propylencarbonat-Wasser - Gemischen (0 - 1,2 Mol H_2O / Liter Lösung). Aus der chemischen Verschiebung der Wasserlinie konnten mit einfachen, nicht-thermodynamischen Annahmen Hydratationskonstanten berechnet werden. Diese Arbeiten sind besonders von Bedeutung für die Messung von Elektrodenreaktionen in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln und bei der Entwicklung von leistungsfähigen Batterien.

Silbernitrat ist besonders gut löslich in Acetonitril. Mit dieser Arbeit soll versucht werden, Hydratationskonstanten aus der Ionenpaar-Assoziationskonstante von $AgNO_3$ in CH_3CN-H_2O zu bestimmen. Aus Überführungs- und Kernresonanzexperimenten [3,4], durch Untersuchungen der Entmischungstemperatur von Acetonitril-Wasser - Lösungen in Abhängigkeit von der Silbernitratkonzentration [5], aus potentiometrischen [6] und optischen Messungen [7] ist bekannt, daß Silbernitrat in Acetonitril-Wasser - Mischungen heteroselektiv solvatisiert ist: Ag^+ wird entgegen dem DEBYEschen elektrostatischen Bild [8] von der aprotischen Komponente Acetonitril sehr stark solvatisiert, während NO_3^- im Vergleich mit der Lösungszusammensetzung bevorzugt Wasser anlagert. Dieses heteroselektive Solvatationsverhalten ist so ausgeprägt, daß es in Mischungen der Lösungsmittelkomponenten über den ganzen Molenbruchbereich beobachtet wird [3]. Daraus folgt eine viel stärkere Abnahme der Assoziationskonstanten mit wachsender Wasserkonzentration, als sich

mit der Gleichung von FUOSS [9]

$$K_A = \left(\frac{4\pi N a^3}{3000}\right) \exp \frac{z^2 e^2}{a D kT} \qquad (2)$$

durch die Zunahme der Dielektrizitätskonstante erklären läßt. Wegen der heteroselektiven Solvatation von Silbernitrat sind Ionenpaarbildung und Hydratation von NO_3^- konkurrierende Prozesse, so daß aus dem Verlauf von K_A die Hydratationskonstante von NO_3^- bestimmt werden kann.

II. ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEITSUNTERSUCHUNG

1. Physikalisch-chemische Methoden, insbesondere die Leitfähigkeitsmethode

Eine Vielzahl von Methoden steht zum Studium des Verhaltens von Ionen in Lösungsmitteln zur Verfügung, insbesondere für Phänomene, die allgemein als Ionenassoziation [10] eingestuft werden. Um einige typische Beispiele zu zitieren: Optische Absorption und optische Aktivität [11], Gefrierpunktserniedrigung [12], Löslichkeit [13], pH-Messungen [14], Überführungszahlen [15], kinetische Messungen [16], WIEN-Effekt [17], Ultraschallabsorption [18], dielektrische Messungen [19]. Keine von diesen ist so empfindlich wie die elektrischen Methoden: Konduktometrie, Potentiometrie und Amperometrie, besonders im Bereich kleiner Konzentrationen.

Messungen der Leitfähigkeit in Elektrolytlösungen haben dazu beigetragen, verschiedene Aspekte des Verhaltens der Ionen in wäßrigen und nicht-wäßrigen Lösungen aufzuklären. Phänomene, wie Ionenassoziation oder Solvatationseffekte werden seit langem durch die Beobachtung der Leitfähigkeitsänderung als Funktion von Temperatur und Druck, insbesondere in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten, studiert. Die Methode hat neue Impulse erhalten durch neue theoretische Arbeiten und verbesserte Instrumente.

Im Bereich kleiner Elektrolytkonzentrationen wurde eine gute Übereinstimmung des Wertes der Assoziationskonstante für

$AgNO_3$ in CH_3CN von KRATOCHVIL mit konduktometrischen [20] und potentiometrischen Methoden [21] erzielt. RAMAN-Intensitätsmessungen konnten die Leitfähigkeitsmessungen nur in den höheren Konzentrationsbereichen bestätigen [22].

Der Bereich kleiner Konzentrationen ist besonders für die theoretische Behandlung des Problems der elektrolytischen Wechselwirkung von großem Interesse. "Ideale" Lösungen existieren nur im Bereich "unendlicher" Verdünnung, und die gegenwärtig verfügbaren theoretischen Gleichungen gelten nur für relativ verdünnte Lösungen - in Analogie zu den Zustandsgleichungen für Gase bei niederen Drucken. (Für die Anwendung der theoretischen Leitfähigkeitsgleichungen liegt die obere Konzentrationsgrenze in wäßrigen Lösungen bei $\sqrt{c} \approx 0{,}2$. Diese Gleichungen sind für ein "sphere-in-continuum" - Modell abgeleitet worden, das aber für die Erweiterung zu höheren Konzentrationen ungeeignet erscheint. Die Annäherung von den Bereichen höchster Konzentrationen - Ionenschmelzen - wurde von FUOSS u.a. [23] als Ausweg vorgeschlagen.)

An dieser Stelle mag man folgende elektrische Methoden miteinander vergleichen: Konduktometrie, Potentiometrie und Amperometrie [24]. Konduktometrische Messungen integrieren die Leitfähigkeitsbeiträge aller gelösten Ionen, wohingegen potentiometrische Methoden selektiver sind (Ionen stellen an geeigneten Elektroden ein ionenspezifisches Potential ein). Die Konduktometrie kann jedoch auch verschiedene Komplexe unterscheiden, wenn ihre Existenzbereiche von der Konzentration abhängen: stufenweise Komplexbildung. Die amperometrische Methode bietet

sich für selektive Messungen von Ionen an, die an geeigneten Elektroden in Lösung reduziert werden. Mit diesen Methoden können Messungen bis zu Konzentrationsbereichen von 10^{-5} molar ausgeführt werden. Zuverlässige Leitfähigkeitsmessungen bis zu 10^{-4} molar werden besonders in wäßrigen Lösungen erhalten.

a) Leitfähigkeitszelle

Die Leitfähigkeitsmessung ist im Prinzip die genaue Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Elektrolytlösungen, deren Konzentration, Temperatur und Druck bekannt sind. Die Lösung befindet sich üblicherweise in einer Zelle zwischen zwei Elektroden. Aus später zu diskutierenden Gründen muß die Zelle sorgfältig konstruiert werden. Die Messung erfordert eine optimale elektrische Anordnung: Die Zelle bildet einen der vier Arme einer WHEATSTONE-Brücke, die als das Kernstück der Apparatur bezeichnet werden kann. Eine Vielzahl unerwünschter Effekte behindert die exakte Bestimmung des rein OHMschen Widerstandes der Elektrolytlösung. Einen Einblick in solche Faktoren gewinnt man mit Hilfe eines Ersatz-Schaltbildes der Zelle (Abb. 1 [25,26,27]), obwohl der wahre Sachverhalt damit nicht exakt beschrieben werden kann.

Das Problem des Ersatz-Schaltbildes wurde schon früh in der Geschichte der Leitfähigkeitsmessung aufgeworfen [28]. Mühevolle Arbeiten wurden unternommen, die eine Vielzahl möglicher elektrischer Impedanzen berücksichtigten, welche den Zellwiderstand beeinflussen könnten [29]. Die Elektrodenkapazität ist proportional zu $D\frac{a}{l}$ (a = Elektrodenoberfläche, l = Elek-

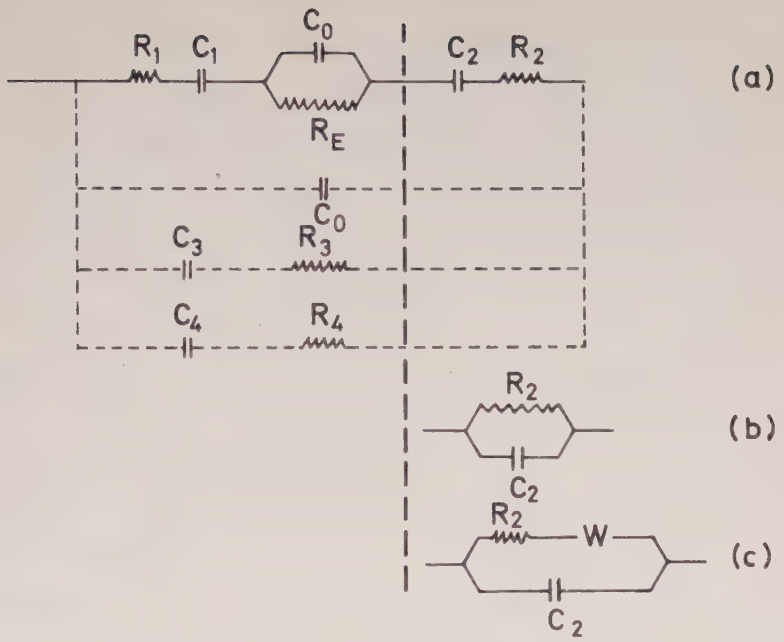


Abb. 1: Ersatzschaltbild einer Leitfähigkeitsmeßstrecke mit Elektrodenimpedanz

a) nach OEHME [25]
b) nach BRAUNSTEIN und ROBBINS [26]
c) nach ROBINSON und STOKES [27], wobei W = WARBURGimpedanz (s. Text)

trodenabstand). Sie ist gewöhnlich in der Größenordnung einiger pF und hängt von der Dielektrizitätskonstanten D ab. Es muß manchmal angenommen werden, daß über der ganzen Elektrode noch eine Impedanz liegt, wie sie im Schaltbild von den gestrichelten Linien dargestellt wird. Diese Nebenimpedanz muß beachtet werden, da sie unter gewissen Umständen von der gleichen Größenordnung ist wie der Widerstand des reinen Lösungsmittels,

besonders für niedrige Frequenzen wie 50 Hz.

Die Widerstände R_1 und R_2 sind auf die Polarisation der Elektroden zurückzuführen. Die Werte von C_1 und C_2 (Größenordnung: µF) sind von der Elektrodenoberfläche abhängig. Sie sind ein Maß für die Doppelschichtkapazität an den beiden Elektroden und bedingen einen Stromfluß ohne Entladung bzw. Ionenbildung. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, können die Kombinationen C_1R_1 und C_2R_2 statt in Serien- auch in Parallelschaltung angenommen werden oder als Schaltung, in der C_2 parallel zu $R_2 + W$ liegt. Diese Anordnung wird als FARADAYsche Verlustimpedanz bezeichnet, weil eine, wenn auch geringe, Elektrolyse stattfindet. (Nach Auffassung von WARBURG [28] ist die Polarisierungsimpedanz W so veränderlich, daß an den Elektroden $R_2C_2\omega = 1$ gilt, wobei die Polarisierungskapazität C_2 und der Polarisierungswiderstand R_2 durch $C_2\sqrt{\omega}$ = konstant bzw. $R_2\sqrt{\omega}$ = konstant bestimmt sind; $\omega = 2\pi f$, f = Meßfrequenz. Diese Auffassung wurde durch spätere Arbeiten bestätigt [29d].)

In der Abb. 1 stellen C_3 und R_3 weitere äußere Streueffekte dar, wie etwa den PARKER-Effekt [30], den Schütteleffekt [31] u.a. Schließlich wird durch C_4 und R_4 die Impedanz der Zuleitungen berücksichtigt.

Einige dieser Einflüsse, die die Messung des OHMschen Widerstandes der Elektrolytlösung beeinträchtigen, können eliminiert werden. Der PARKER-Effekt (ähnlich wie der Polarisationseffekt) ist die wichtigste äußere Störung. Er verursacht Änderungen der Zellkonstanten mit Frequenz und Spannung, die

besonders von der Art und Konzentration der Lösungen abhängen. Unterschiede bis zu 0,33 % sind beobachtet worden. Um ihn auszuschalten oder zumindest beträchtlich zu verringern, sollten die Elektroden nicht zu eng beieinander liegen. Dazu sollte die Thermostatierflüssigkeit eine kleine Dielektrizitätskonstante haben (wie etwa Mineralöl), weil sonst der Shunt-Effekt bei erhöhten Meßfrequenzen eine Impedanzverringerung verursacht. Der Schütteleffekt [31] hat eine andere Frequenzabhängigkeit: die Impedanz wächst mit steigender Frequenz zu sehr hohen Widerständen. Der SORET-Effekt [32] zeigt sich besonders bei höheren Temperaturen. Viele dieser äußeren Störungen können vermieden oder vernachlässigbar klein gehalten werden durch einen geeigneten Aufbau der Zelle [29,33]. Bei den Elektrodeneffekten sind als wichtigste die Polarisation und die natürliche Kapazität zu nennen. Die letztere kann recht gut in der WHEATSTONE-Brükke kompensiert werden. Wenn man scharfe Kanten an den Elektroden und damit hohe Stromdichten vermeidet, kann man die Elektrodenpolarisation vermindern. Die beste Hilfe ist jedoch die Platinierung der Elektroden, wie sie schon von KOHLRAUSCH [34] praktiziert wurde. Damit ist der Kompensationswiderstand unabhängig von der angelegten Eingangsfrequenz, und Experimente haben ergeben, daß Audiofrequenzen die geringsten "Polarisationsfehler" für normale Zellen, wie sie später besprochen werden, verursachen. Eine zu starke Platinierung muß jedoch vermieden werden, besonders in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln und bei sehr kleinen Konzentrationen: Schwarzplatin könnte unerwünschte Reaktionen katalysieren und beträchtliche Mengen des

Lösungsmittels in verdünnten Lösungen adsorbieren. PARKER [30] berichtet, daß die Polarisation mit Hilfe platinierter Elektroden zumindest konstant gehalten, wenn nicht gar eliminiert werden konnte (die Änderung der Zellkonstante wurde durch Platinierung von 0,2 % auf 0,1 % reduziert). Er zeigte ferner, daß die Elektrodeneffekte durch Verwendung einer 4-Elektrodenzelle [35] ausgeschaltet werden können, und normale Zellen (die vielleicht vertrauter sind) können durch Vergleich mit 4-Elektrodenzellen geeicht werden (s. auch [36]). Natürlich können Elektrodeneffekte vermieden werden, indem man Elektroden vermeidet! Dies kann durch den Hochfrequenz-Induktiveffekt erreicht werden [37,38]. Auf jeden Fall ist die Platinierung die üblichste Art, der Polarisation an den Elektroden zu begegnen. Das ganze Problem der Polarisation mit all ihren Aspekten war Gegenstand der Arbeit von JONES und BOLLINGER [39]. Es wurde kürzlich sehr gründlich darüber berichtet [40].

In der Praxis wird eine ganze Reihe verschiedener Zelltypen benutzt. Ihr Aufbau richtet sich nach den Anforderungen, die das jeweils zu untersuchende elektrische System stellt. Als wichtigste Bedingung wird ein passender Widerstandsbereich gefordert, in dem störende Impedanzen neben dem OHMschen Widerstand optimal reduziert werden können. Einige Zellarten seien hier erwähnt: Pipetten-Zellen [41], Zellen mit Tauch-Elektroden [42] und Zellen des ERLENMEYER-Typs [43]. Einige weitere Bedingungen beeinflussen den Aufbau der Meßzellen: geringes Volumen, kleine Leitfähigkeit [44], extreme Genauigkeiten [32] oder die Möglichkeit, die Elektrolytkonzentrationen stufenweise

zu verändern [45]. Alle diese Zellen werden mit Eingangsspannungen im Audiofrequenzbereich betrieben. HAWES und KAY [46] haben Zellen mit "Guarded-Ring" - Elektroden entwickelt, in denen die Lösung stark gerührt werden kann. Sie eignen sich für Elektrolyte mit geringer Löslichkeit oder für Messungen an Lösungen bei sehr konstanten Konzentrationen und Temperaturen (diese Zelle wird allerdings mit Gleichspannung betrieben). Schließlich gibt es noch die oben erwähnten elektrodenlosen Zellen für hochfrequente Spannungen [37,38].

Ein gutes Kriterium für die Güte einer Zelle ist die Unabhängigkeit des gemessenen Widerstandes von der Frequenz der angelegten Spannung [33]. Auf jeden Fall muß die Zellkonstante unabhängig von der Elektrolytkonzentration im Untersuchungsbereich sein, zumindest im Rahmen der Meßgenauigkeit des gesamten Experiments. Die Zellkonstante k, gegeben durch $\varkappa' = \frac{1}{\rho} = \frac{k}{R}$, wobei $\varkappa'$ die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung, ρ der spezifische Widerstand und R der reine Widerstand der Elektrolytlösung zwischen den Elektroden ist, kann durch den Aufbau vorbestimmt werden. Nach SPILLNER [37a] sollten für verschiedene Größenordnungen von $\varkappa'$ die in Tabelle I aufgeführten Frequenzen und Zellkonstanten benutzt werden.

In der Praxis haben Zellen mit einer Konstanten $\approx 1\ cm^{-1}$ für eine 0,01 n KCl-Lösung in H_2O einen Widerstand von 700 Ω und 7 kΩ für eine 0,001 n-Lösung dieses Elektrolyten [47]. Dieser Widerstandsbereich ist für präzise Leitfähigkeitsmessungen üblich. Die meisten Salze verhalten sich ähnlich. Für Messungen in nicht-wäßrigen Lösungen können geeignete Zellkonstanten

Tabelle I

Richtwerte für die Herstellung von Leitfähigkeitszellen

$\varkappa'$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	f (Hz)	k (cm^{-1})
$< 10^{-5}$	50	10 - 2
$10^{-5} - 10^{-3}$	1.000	~ 1
$> 10^{-3}$	10.000	0,5 - 0,2

für einen gegebenen Widerstandsbereich abgeschätzt werden.

Der genaue Wert der Zellkonstanten muß exakt bestimmt werden, die Frequenzabhängigkeit und die Konstanz während einer Meßreihe müssen überprüft werden. Diese Eichung der Zelle wird mit den von JONES u.a. [48] angegebenen Standardwerten der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Sie sind für 1, 0,1 und 0,01 demal KCl in H_2O bei 25 °C in internationalen Ohm von ROBINSON und STOKES [27] angegeben. Für geringere Konzentrationen - wie sie im Experiment üblich sind - gibt es seit 1959 eine von LIND, ZWOLENIK und FUOSS [47] aufgestellte Formel, die mit 0,013 % Genauigkeit mit den alten Standardwerten übereinstimmt. Die Bestimmung der Zellkonstanten mit einer Elektrolytkonzentration allein [49] ist ein nicht problemloser Weg. Weitere Frequenzabhängigkeiten, falls sie vorliegen, müssen erkannt und berücksichtigt werden [50]. Auf diese Fragestellung wird im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Brücke und dem Zubehör eingegangen.

b) Meßbrücke und Zubehör

An der Konstruktion von Leitfähigkeits-Meßbrücken wird seit langem gearbeitet; die Ergebnisse und Erfahrungen sind in den heute käuflichen Präzisionsbrücken enthalten. An der klassichen WHEATSTONE-Brücke wurden nach den Arbeiten von JONES und JOSEPH [51] noch viele Änderungen vorgenommen, so von DIKE, JONES, IVES, DAVIES, SHEDLOVSKY, FUOSS u.a. [52]. Alle drei Hauptelemente wurden verbessert: das Netzwerk der Brücke und der Abgleich etwa durch die WAGNER-Erdung [27]; der Speisegenerator und die Abschirmung [53]; und schließlich die Detektion vom Kopfhörer (KOHLRAUSCH) über Oszilloskop zu empfindlichen Potentiometern, kombiniert mit Phasenreglern und Verstärkern [54]. KORTÜM [50] hat kürzlich darauf hingewiesen, die Genauigkeit einer fertig gekauften Brücke nicht als Selbstverständlichkeit hinzunehmen. Eine systematische Prüfung sei vor allen Messungen erforderlich, um Sicherheit über die Meßgenauigkeit der Brücke zu gewinnen. Relativ häufig ist die gemessene Impedanz von der reziproken Quadratwurzel der Frequenz f der Speisespannung abhängig, seltener, in bestimmten Frequenzbereichen, nur von der reziproken Frequenz oder auch von $A/\sqrt{f} + B/f$, wobei A und B Konstanten sind. Diese Fehlermöglichkeiten sollten erkannt und gegebenenfalls auf "unendliche" Frequenzen zur Bestimmung des frequenzunabhängigen OHMschen Widerstandes der Elektrolytlösung extrapoliert werden. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß sämtliche Zuleitungen zur Vermeidung zusätzlicher Widerstände aus massivem Silber oder Kupfer sein sollten.

Eine hohe Genauigkeit im Experiment erfordert gutes Zubehör. Dazu gehören Apparate zur Konzentrationsveränderung der Lösungen innerhalb oder außerhalb der Zellen. Hierzu gehört der sichere Transport in die Zelle, der einen Schutz vor Verunreinigung durch die Luft gewährleistet (die Beschreibung des in dieser Arbeit benutzten Zubehörs erfolgt später). Die Herstellung der Lösungen außerhalb der Zellen ist etwas mühsam. Für Arbeiten mit nicht-wäßrigen Lösungsmitteln ist eine Schutzatmosphäre von Stickstoff oder Argon unerläßlich. Die stufenweise Konzentrationserhöhung der Präparate ist der Verdünnung vorzuziehen, da so die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels bestimmt werden kann und weniger Lösungsmittel verbraucht wird [45]. Für exakte Messungen ist die Thermostatierung der Lösungen von hoher Wichtigkeit, da sich die Leitfähigkeit der Elektrolyte etwa mit 2 % pro Grad verändert. Für eine Meßgenauigkeit von 0,01 % muß die Temperatur auf $\pm$ 0,005 °C konstant bleiben, der Absolutwert sollte durch geeignete Thermometer auf $\pm$ 0,01 °C bekannt sein [55]. Die notwendige, geringe Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Thermostatierflüssigkeit wurde schon erwähnt (siehe S. 9).

c) Meßanordnung

Zellkonstruktion

Für die Zellkonstante wurde ein Wert von ca 0,45 cm^{-1} gewählt. Dazu wurden die von YEAGER und KRATOCHVIL [20] angegebenen Leitfähigkeiten von $AgNO_3$ in CH_3CN, die von $(8 - 60) \cdot 10^{-5}$ Ω^{-1} cm^{-1} über einen Konzentrationsbereich von $(4 - 40) \cdot 10^{-4}$ mo-

lar variieren, berücksichtigt. Außerdem hatte die WHEATSTONE-Brücke ihren optimalen Arbeitsbereich zwischen 2000 und 5000 Ω. Die Meßzelle wurde nach den Angaben von BARTHEL [45] gebaut. Abbildung 2 zeigt die Konstruktion der Zelle. Viele der Bedin-

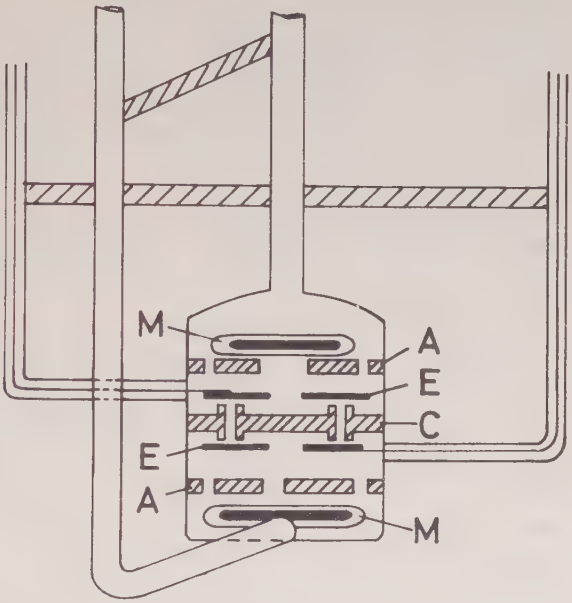


Abb. 2: Die Leitfähigkeitszelle (Z)

E Elektroden
M Magneten
A Schutzboden bzw. -dach
C Träger für kapillare Leitungswege

gungen, die im letzten Abschnitt diskutiert wurden, konnten bei der Konstruktion berücksichtigt werden. Dünne Kapillaren bilden die Leitfähigkeitswege zwischen den Elektroden, so daß keine Kanteneffekte an den Elektroden auftreten können. Innerhalb der Zelle wurde mit zwei glasüberzogenen Magneten gerührt, ohne

an den Elektroden zu stören (dadurch wird insbesondere die Temperaturkonstanz gewährleistet). Die Platinelektroden sind leicht platiniert (siehe S. 18), die Zuleitungen aus Platindraht wurden mit Silberlot an die Kupferdrähte angelötet. Zur Vermeidung zusätzlicher Kapazitäten wurden die Drähte "diagonal" von den Zellen weggeführt. Die Verbindung mit der Brücke geschieht wegen des geringeren Leitungswiderstandes über ein "Vierdraht-system". Die Zelle kann durch 2 Röhren gefüllt oder entleert werden, das Zellvolumen beträgt ca. 40 ml.

Zwei Neuheiten wurden in die Apparatur eingebaut: die Pumpen und der Vorratsbehälter (s. Abb. 3). Als Vorratsbehälter

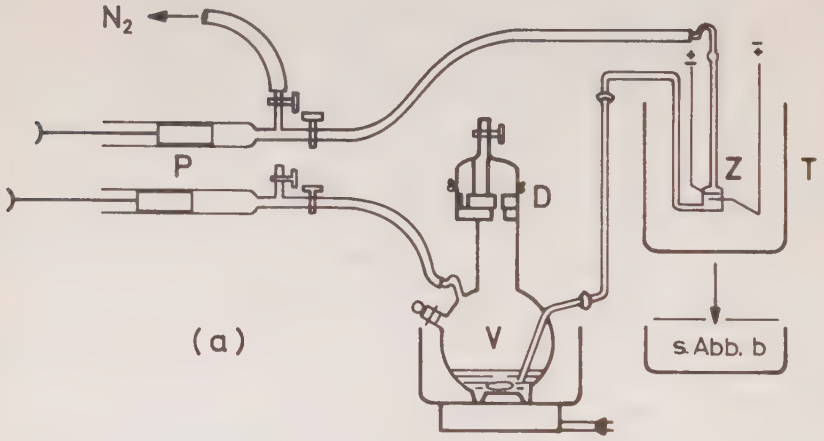


Abb. 3: a) Experimentelle Anordnung

Z Zelle im Thermostat T
D Eintropfvorrichtung auf dem Vorratsgefäß V
P Pumpen

dient ein 500 ml-Kolben mit einer Eingabevorrichtung, die exzentrisch an der Öffnung befestigt ist. Durch Drehung dieser

(b)

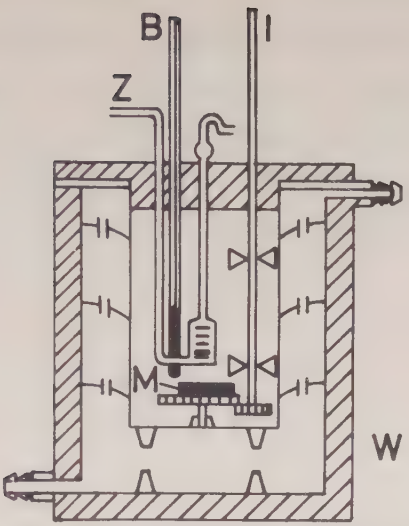


Abb. 3: b) Die Thermostatierungsordnung (Zelle im Thermostat)

W Isoliergefäß mit doppelt thermostatiertem Wasser

M Trägermagnet im Messinggefäß mit Silikonölfüllung

I Antriebsachse für den Magneten und Rührer

B BECKMAN-Thermometer

Z Meßzelle

Vorrichtung können genau abgewogene Mengen von $AgNO_3$ zu der ebenfalls exakt bekannten Menge CH_3CN in den Kolben gegeben werden. Dieses System wurde von KAY u.a. [56] benutzt. In dem Kolben sorgt ein glasüberzogener Magnetrührer für eine gute Vermischung der Lösung. Dieser Lösungsvorrat ist nun auf der einen Seite durch Glasröhrchen mit der Zelle verbunden, auf der anderen Seite mit zwei zylindrischen Glaspumpen. Der ganze

freie Raum in der Anordnung ist mit wasserfreiem, acetonitrilgesättigtem Stickstoffgas gefüllt. Auf diese Weise kann die genau bekannte Elektrolytlösung aus dem Vorratsbehälter unter Schutzgas in die Zelle gefüllt werden und umgekehrt. Wenn sich die Temperatur der Lösung in der Zelle stabilisiert hat, wird die Leitfähigkeit gemessen. Die Konstanz des Widerstandes ist ein Maß für die vollständige Lösung des Salzes in dem Lösungsmittel. Nach der Messung wird die Elektrolytlösung in den Vorratsbehälter zurückgepumpt, und das nächste Experiment kann mit erhöhter Konzentration, wie geschildert, durchgeführt werden.

Platinierung

Die Zelle wurde nach ihrer Fertigstellung zunächst mit warmem Königswasser gesäubert (konzentrierte Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis 1:4) und mit destilliertem Wasser ausgespült. In 35 ml destilliertem Wasser wurden 1 g H_2PtCl_6 und 10 mg Bleiacetat gelöst und in die Zelle gefüllt [25]. Die Batteriespannung betrug 6 Volt, die Stromstärke wurde mit einem Rheostaten auf 30 mA/cm^2 der Elektrodenoberfläche reguliert. Die Gasentwicklung an den Elektroden war gering. Alle 2 Minuten wurde der Strom umgepolt, die gesamte Platinierung dauerte 20 min. Auf diese Weise wurden die Elektroden schwach platiniert.

Die ersten Zellfüllungen ergaben einen Widerstandsdrift mit der Zeit. Dieser Drift verschwand, nachdem die Zellelektroden für einige Minuten mit 5 % Schwefelsäure behandelt und anschließend mit lauwarmem destilliertem Wasser gesäubert wur-

den. Der Widerstand blieb anschließend über 12 Stunden konstant.

Die Zellkonstante wurde mit verschiedenen wäßrigen KCl-Lösungen einige Male im Verlauf der Meßreihen bestimmt. Nach anfänglichen Schwankungen bis zu 0,2 % blieb der Wert auf $\pm$ 0,05 % reproduzierbar, was als ausreichend angenommen werden kann. Die Zellkonstante wurde zu

$$k = 0{,}4321 \pm 0{,}0002 \text{ cm}^{-1}$$

bestimmt.

Elektrische Meßanordnung

Zunächst wurde eine Eigenkonstruktion der Leitfähigkeitsmeßbrücke verwendet. Dazu bildeten zwei 100 Ω-Präzisionswiderstände zwei Arme der WHEATSTONE-Brücke, den dritten die Zelle und den vierten ein variabler Widerstand mit maximal 9999,99 Ω, einstellbar in Schritten von 0,01 Ω. Parallel zu diesem Rheostaten wurde ein variabler Kondensator geschaltet, um die Kapazität der Zelle zu kompensieren (die Zelle wurde als parallele RC-Kombination angenommen). Die Brückenspannung wurde einem frequenzvariablen Generator mit maximal 3 Volt_{ss} Audiofrequenz entnommen und über einen Impedanzwandler in die Brücke gespeist. Die Spannung an den Meßelektroden hatte Werte von 120 - 40 mV für den Konzentrationsbereich $(4 - 40) \cdot 10^{-4}$ Mol/l $AgNO_3$ in CH_3CN. Die Brückenausgangsspannung wurde in einem Resonanzverstärker verstärkt und mit einem Oszilloskop gemessen. Die ganze Anordnung konnte gut abgeschirmt und geerdet werden, so daß keine Rückkopplung zwischen dem Generator, der Brücke und den Detektionsgeräten störte. Unter guten Bedingungen wur-

de über einen Widerstandsbereich von 800 - 2000 Ω eine Genauigkeit von $1 : 10^{-4}$ erreicht. Äußere Störungen, die nicht vollständig unterdrückt werden konnten, ließen jedoch häufig keine bessere Genauigkeit als $1 : 10^{-3}$ zu. Dazu kam eine Unsicherheit von der gleichen Größenordnung in den Absolutwerten des Kompensationswiderstandes.

Nach einigen Messungen mit der geschilderten Apparatur wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine kommerzielle Brücke verwendet. Die WAYNE-KERR-B 331-MK II ist eine selbstabgleichende Präzisionsbrücke mit einer Genauigkeit von $1 : 10^{-5}$ und besser und erlaubt gleichzeitige Kapazitätsbestimmungen. Die komplette Anlage steckt in einem geerdeten Metallkasten, so daß alle Abschirmungsprobleme damit erledigt sind. Das Gerät besitzt einen eingebauten Brückenspannungs-Generator mit 10^4 radians/sec $\approx$ 1592 Hz. Um die Frequenzabhängigkeit der Zellimpedanz zu testen, wurde eine externe Spannungsquelle angeschlossen.

Im Bereich von 800 - 5000 Hz wurden bei einer Gesamtimpedanz von z.B. 2600 Ω maximale Impedanzänderungen von $\pm$ 0,5 Ω gemessen, was einem Fehler von $\pm$ 0,02 % entspricht. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Zellkonstante betrug $\pm$ 0,05 %, eine Extrapolation der Widerstandsmessungen mit dem geräteeigenen Generator von 1592 Hz auf "unendliche" Frequenzen ist daher nicht notwendig.

Thermostatierung und Temperaturbestimmung

Die Leitfähigkeitsmeßzelle wird in einem 25 cm hohen Mes-

singzylinder, der mit ca. 3 l Silikonöl gefüllt ist, getaucht. Dieses Gefäß steht seinerseits bis zum oberen Rand in einem etwas größeren Plastiktopf. Er wird mit doppelt thermostatiertem Wasser durchspült. Die Oberseite des Messingtopfes wird von einem zweigeteilten Plastikdeckel verschlossen mit Löchern für die elektrische Zuleitung und die Achse eines kräftigen Rührers für das Ölbad. Die Rührschaufeln sind am Boden des Metallzylinders über eine Untersetzung mit einem Permanentmagneten verbunden, der seinerseits die glasüberzogenen Magneten in der Zelle antreibt. Damit werden gleichzeitig das Ölbad und die Elektrolytlösung gerührt. Die Deckelhälften werden vorsichtig montiert, die Löcher mit Schaumgummi abgedichtet. In einem dieser Löcher steckt ein BECKMANN-Thermometer mit 500 Skalenteilen pro Grad. Seine Spitze befindet sich dicht neben der Zelle, die Quecksilbersäule reicht gerade über den Deckel (der Einbau eines NTC-Elementes direkt an der Zelle erübrigt sich damit). Das BECKMANN-Thermometer wurde mit einem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt gelieferten Thermometer mit 100 Skalenteilen pro Grad geeicht. Für den Bereich 25 $\pm$ 0,01 ^{o}C konnte damit die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 ^{o}C gemessen werden. Die möglichen Fehlerquellen - Temperaturunterschiede in der Quecksilbersäule, insbesondere außerhalb des thermostatierten Bereichs - wurden durch langsame Temperaturänderungen, die gleichzeitig am Thermometer und in der Leitfähigkeitszelle zu messen sind, auf maximal $\pm$ 0,003 ^{o}C bestimmt. Dieser Wert liegt eindeutig unter den geforderten $\pm$ 0,005 ^{o}C (siehe S. 14).

2. Reinigung der Substanzen

Acetonitril: In der Literatur sind verschiedene Reinigungsverfahren für CH_3CN angegeben [57], wobei einige speziell für zu erwartende Verunreinigungen ausgelegt sind.

Der wiederholte Rückfluß über P_2O_5 - sechsmal in 36 Stunden [58] - ist mühselig und aus später diskutierten Gründen nicht angebracht.

Die von COETZEE u.a. [59] entwickelte Methode, in der P_2O_5 und CaH_2 benutzt werden, ist manchmal unbefriedigend [20]. Absorptionslinien im 240 - 275 nm-Bereich lassen auf restliche aromatische Verunreinigungen schließen, obwohl eine Leitfähigkeit $\varkappa' = (1-2) \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ des CH_3CN zu erwarten ist (der Wassergehalt ist kleiner 10^{-3} molar [60]).

Für Arbeiten mit Silbersalzen verwendeten YEAGER und KRATOCHVIL [20] das Verfahren von O'DONNELL u.a. [61], bei dem der Restgehalt an niedrigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die stark mit Ag(I) reagieren, besonders gering ist. Es basiert auf einer Rückflußdestillation über Na_2CO_3, $KMnO_4$ und konzentrierter H_2SO_4. Im Gas-Flüssig-Chromatographen wurden Verunreinigungen kleiner 0,1 % festgestellt.

Für spektroskopische Arbeiten wurde Acetonitril, wie folgt, gereinigt [62]: In einem LIEBIG-Kühler wurde das Lösungsmittel (Uvasol Nr. 16: 99,7 %, 0,03 % H_2O) mit P_2O_5 (50 g/l) destilliert. Das Destillat wurde mit einem Rückflußverhältnis 100 : 1 zurückgeführt. Das entnommene mittlere Drittel war bis zu

200 nm absorptionsfrei.

Das Verfahren von FORCIER und OLVER [63] ist schnell und verspricht gute Ergebnisse für Leitfähigkeitsmessungen: $\varkappa' < 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, Wassergehalt < 1 mM/l. Die restlichen Verunreinigungen in CH_3CN sind Acrylonitril (aus dem es hergestellt wird), Wasser und Hydrolyseprodukte von Acetonitril: Ammoniak, Essigsäure und Amide, besonders Acetamid. Diese Verunreinigungen können mit einer dreifachen Destillation entfernt werden:

a) Rückfluß über NaH (1 g/l) für 10 min mit anschließender schneller Destillation. Dabei werden H_2O, CH_2CHCN und saure Verunreinigungen entfernt.

b) Rückfluß über P_2O_5 (2 g/l) für 10 min mit anschließender schneller Destillation. In dieser Stufe werden H_2O, NH_3, in a) entstandene Amine und basische Verunreinigungen entfernt. (An Stelle von Phosphorpentoxid können auch konzentrierte Schwefelsäure, Jodsäure oder Kaliumbisulfat verwendet werden.)

c) Rückfluß über CaH_2 (2 g/l) für 15 min mit anschließender Destillation mit hoher Rückflußgeschwindigkeit. Hiermit werden letzte Wasserspuren aus dem Lösungsmittel geholt.

In unserer Arbeit verwendeten wir CH_3CN puriss. (> 99,5 %) von FLUKA A.G. Es wurde mit einem Überschuß an CaH_2 über Nacht gerührt, bis sich kein H_2 mehr entwickelte. Danach setzte sich das CaH_2 ab, und das abgegossene Lösungsmittel wurde langsam über P_2O_5 (5 g/l) in einer 60 cm langen VIGREUX-Säule mit einem hohen Rückfluß in trockenem Stickstoffgas fraktionierend destilliert. Das mittlere Drittel wurde entnommen. Die spezifische Leitfähigkeit betrug $< 2 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$; der Wassergehalt, bestimmt durch Karl-FISCHER - Titration mit dead-stop -

Endpunkt, war < $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ molar. Das Lösungsmittel wurde in einer trockenen N_2-Schutzgasatmosphäre aufbewahrt und nur einige Tage lang für Leitfähigkeitsmessungen benutzt. Dabei wurden auch bekannte Mengen von Wasser wieder zugesetzt. Es schien uns angebracht, die Reinheit des Lösungsmittels außerdem mit spektroskopischen Methoden zu kontrollieren. Das UV-Spektrum, aufgenommen in einem BECKMAN-Spektrometer, Acta III, in 1,0 cm-Zellen gegen Wasser, zeigte bis 230 nm keine Absorption. Der UV-Atlas [64] schreibt fraktioniertem CH_3CN von MERCK im BECKMAN-Spektrometer DK 24 Absorption schon ab 235 nm zu. Trotzdem zogen wir aromatische Verunreinigungen [20], die im Bereich von 240 - 270 nm absorbieren, in Betracht und reinigten das Acetonitril nach einer anderen Methode: Wir wählten die Vorschrift von FORCIER und OLVER [63] (siehe S. 23).

Das Lösungsmittel wurde, wie beschrieben, in einem 1 m langen LIEBIG-Kühler nacheinander über NaH, P_2O_5 und CaH_2 destilliert. Anschließend wurde es mit starkem Rückfluß unter Atmosphärendruck fraktionierend destilliert, wobei das mittlere Drittel entnommen wurde. Die letzte Destillation erfolgte in einer langen vertikalen Säule mit 30 perforierten Böden vom OLDERSHAW-Typ, die von der Firma NORMSCHLIFF (Wertheim) zur Reinigung von Lösungsmitteln mit großer Oberflächenspannung und/oder schlechten Benetzungseigenschaften, wie DMSO, niedrig siedende Kohlenstoffsäuren und Acetonitril konstruiert worden ist. Das auf diese Weise gewonnene Lösungsmittel zeigte im schlechtesten Fall eine Leitfähigkeit kleiner als $2 \cdot 10^{-7}$ Ω^{-1} cm^{-1} und einen Wassergehalt von $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ molar (siehe Ta-

belle II). Wir korrigierten die Leitfähigkeiten der Lösungen mit Hilfe der gemessenen Werte der Lösungsmittel. Für Arbeiten

Tabelle II

Eigenschaften der Lösungsmittelgemische

Versuch Nr.	Dest. Nr.	H_2O M/l	H_2O M %	D	$\eta \cdot 100$ (poise)	ρ (g/ml	$\varkappa' \cdot 10^7$ ($\Omega^{-1}c,^{-1}$)
(1A)	(1)	0	0	36,1	0,356	0,77677	1,04
(1B)	(2)	0	0	36,1	0,356	0,77677	1,02
(2)	(4)	0,0309	0,16	36,13	0,3562	0,77710	1,772
(3)	(4)	0,0823	0,43	36,17	0,3567	0,77729	1,489
(4)	(2)	0,1757	0,92	36,26	0,3573	0,77763	1,290
(5)	(4)	0,2116	1,11	36,29	0,3577	0,77780	1,374
(6)	(3)	0,2512	1,31	36,32	0,3580	0,77799	1,532
(7)	(3)	0,2959	1,54	36,36	0,3583	0,77820	1,363
(8)	(4)	0,3697	1,92	36,43	0,3589	0,77855	1,661
(9)	(1)	0,3921	2,03	36,45	0,3590	0,77866	1,426
(10)	(3)	1,7465	8,45	37,54	0,3686	0,78511	1,641

an der Ionenhydratation in Acetonitril wird eine Reinheit von 0,003 molar H_2O als sauber angesehen [1]. Durch das zweite Reinigungsverfahren wurden die spektroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels eindeutig verbessert. Das Lösungsmittel Acetonitril von FLUKA puriss. hatte Absorptionslinien bei 260, 254, 247, 242 und 237 ($\pm$ 2) nm (siehe Abb. 4), deren Intensität während der drei Destillationsgänge schrittweise abnahmen. Begann noch bei der Ausgangssubstanz die Absorption bei 335 nm und betrug sie > 75 % bei 235 nm, so betrug die Absorption nach den

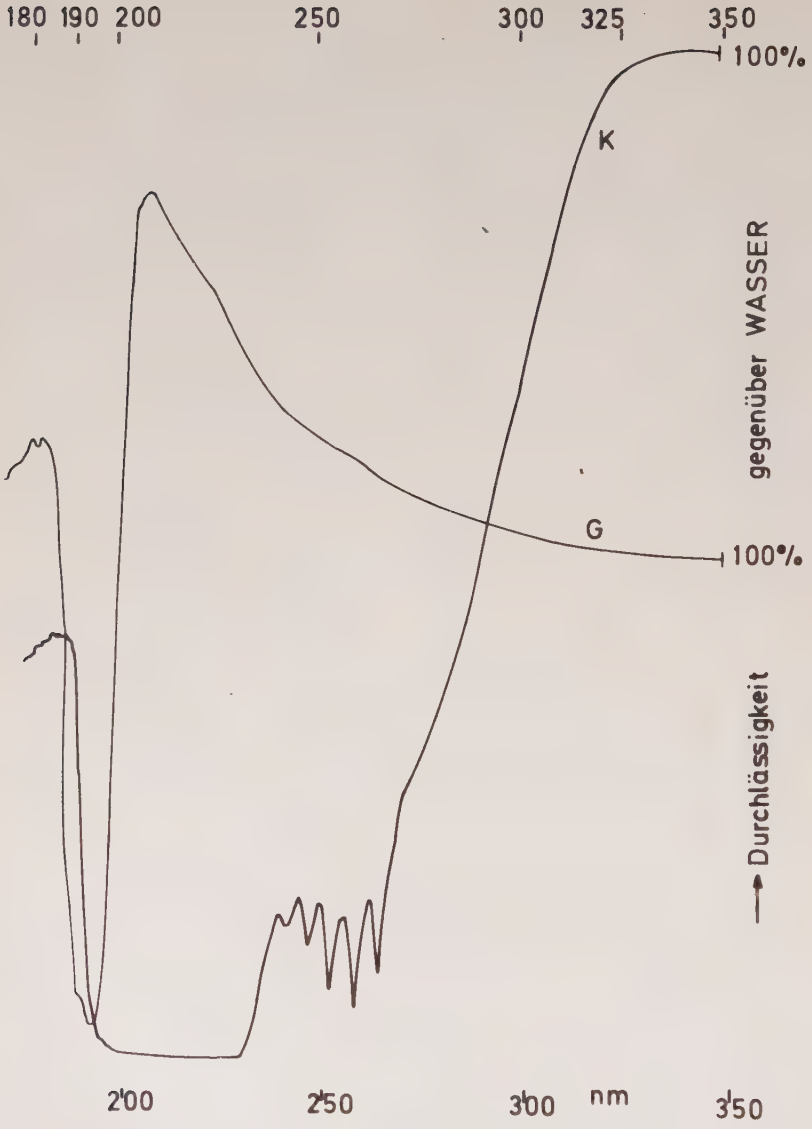


Abb. 4: UV-Spektren von Acetonitril im Bereich 350 - 180 nm

K kommerzielles Acetonitril (FLUKA puriss.) (vgl. Text)

G gereinigtes Acetonitril

drei Destillationen in diesem Wellenlängenbereich nur noch 35 % und begann erst bei 320 nm. Mit der letzten fraktionierenden Destillation wurden alle organischen Unsauberkeiten ganz entfernt. Alle Proben waren transparent bis hinab zu 210 nm, und die schlechteste Probe zeigte nur eine Absorption von 10 % bei 200 nm (siehe Abb. 4). Demzufolge wurde die Reinigung als zufriedenstellend angesehen. Über das UV-Spektrum hinaus wurden Infrarot- und RAMAN-Spektren aufgenommen. Sie waren identisch mit den in der Literatur angegebenen: IR-[65] (siehe auch Abb. 9) und RAMAN- [66] Spektren.

Das Wasser wurde dreifach in einer Quarzanlage destilliert. Um gelöstes CO_2 zu entfernen, wurde für 1 Std. Stickstoffgas durchgeleitet. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers war kleiner als $1 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

Um die Zelle zu eichen, wurde vierfach in destilliertem Wasser umkristallisiertes Kaliumchlorid benutzt, das 6 Std. lang bei 120 °C im Vakuum getrocknet worden war.

Das Silbernitrat (MERCK, p.a., 99,8 %) wurde als genügend rein betrachtet und nicht weiter behandelt [55]. Das Salz ist nicht hygroskopisch.

Die Bedeutung der Reinigung und die Kontrolle der Acetonitrilproben, die bei Leitfähigkeitsmessungen verwendet wurden, wird durch abweichende Angaben in der Literatur deutlich, die später als Irrtümer erkannt wurden. So wurde gefunden, daß Halogen-Wasserstoffsäuren in Acetonitril schwache Elektrolyte sind entgegen früheren Ergebnissen, in denen HCl als starker

Elektrolyt in diesem Lösungsmittel angegeben wurde [58]. Große Leitfähigkeiten von Alkaliperchloraten in CH_3CN wurden von anderen berichtigt [56,67]. Weiter wurde der Pikrinsäure in CH_3CN eine große Leitfähigkeit zugesprochen, die später wieder korrigiert wurde [68]. Diese Beispiele zeigen die Notwendigkeit der Reinigung und Kontrolle des Acetonitrils.

3. Analyse von Leitfähigkeitsmessungen

a) Leitfähigkeitstheorien

Zur Analyse von Leitfähigkeitsmessungen in Elektrolyten stehen eine große Zahl theoretischer und halbempirischer Gleichungen zur Verfügung [69]. Die theoretischen Ansätze gehen in der Regel von der statistischen Mechanik aus. Sie unterscheiden sich durch die Annahme verschiedener Verteilungsfunktionen, Randbedingungen und Annäherungsverfahren. Vier Effekte müssen in Rechnung gestellt werden:

i) Elektrophoretischer Effekt,
ii) Relaxationseffekt,
iii) Ionenassoziationseffekt und
iv) ein zusätzlicher Viskositätseffekt.

Drei Schulen haben Gleichungen entwickelt, die zur Anwendung an gemessenen Leitfähigkeitswerten geeignet sind:

i) FUOSS, ONSAGER u.a. (F-O),
ii) PITTS
iii) FALKENHAGEN u.a.

Die Ergebnisse sind von BARTHEL [45] tabellarisch zusammengestellt, die Unterschiede in den einzelnen Gleichungstermen kommen dabei klar heraus. Ein Überblick über theoretische Arbeiten

in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts wurde von HAMER [70] gegeben.

In dieser Arbeit werden wir uns näher mit den F-O - Gleichungen beschäftigen. Die sog. "ONSAGER-Grenzgleichung" nimmt zunächst die Punktladung in einem dielektrischen Kontinuum als Grundlage des Modells (in Analogie zum idealen Gas) [71]. Für einen nicht-assoziierten, symmetrischen Elektrolyt gilt:

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{c} \qquad (3)$$

Hierbei bedeutet Λ die Äquivalentleitfähigkeit

$$\Lambda = 1000\,\varkappa' / n_e c$$

wobei $\varkappa'$ die spezifische Leitfähigkeit der c-molaren Lösung ist und n_e die elektrochemische Wertigkeit. Λ_o ist die Äquivalentleitfähigkeit der Lösung bei unendlicher Verdünnung. S wird im allgemeinen die "ONSAGER-Grenzneigung" genannt. Diese Gleichung ist nur für sehr niedrige Konzentrationen gültig. Dann stellt S die Neigung der sog. Phoreogramme dar, d.h. der Auftragung von Λ gegen $\sqrt{c}$. Sie enthält in der Form $S = (S_1\Lambda_o + S_2)$ Verzögerungseffekte, die auf Relaxation und Elektrophorese zurückgehen. S_1 und S_2 sind theoretische Faktoren.

Die F-O - Gleichung von 1957 erweitert die bisher besprochene Grenzgleichung durch die Annahme von kugelförmigen Ladungen im dielektrischen Kontinuum des Lösungsmittels und einige veränderte Randbedingungen [72]: Die Konzentration der Elektrolyte erscheint in dieser Darstellung in Potenzen, außerdem tre-

ten transzendente Terme auf. Grundgleichung für die F-O - Gleichung und für die Darstellung von PITTS [73] ist die ONSAGER-sche Kontinuitätsgleichung [71]. In der F-O - Methode ist jeder Einzelterm eine Funktion der Elektrolytkonzentration; Terme, deren Abhängigkeit größer als $c^{3/2}$ ist, werden vernachlässigt. Die 1957 aufgestellte Gleichung für symmetrische, vollständig dissoziierte Elektrolyte lautet:

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{c} + E'c \ln c + Jc + O(c^{3/2}) \qquad (4)$$

und ist gültig für Konzentrationen, die einen durch $\varkappa a \approx 0{,}2$ gegebenen Wert nicht überschreiten dürfen. Hierbei ist $\varkappa^{-1}$ in der DEBYE-HÜCKEL - Theorie der Radius der Gegenionenwolke und a der Ionenpaarabstand. Die transzendente Funktion ergibt sich aus Randbedingungen des Modells und gibt den ln-Term als eine Näherung bei kleinen Konzentrationen. Der ln-Term ist negativ und verursacht eine Verringerung der Leitfähigkeit. Dieser Ausdruck ist verantwortlich für die Unmöglichkeit, Phoreogramme durch Kombinationen algebraischer Terme darzustellen, und weist auf die Unsicherheit der durch die Extrapolation von Λ gegen $\sqrt{c}$ gewonnenen Λ_o-Werte hin.

Der Faktor E (E in Zusammenhang mit log, wie E' mit ln) beinhaltet, ebenso wie S (s.o.), die Relaxations- und Elektrophorese-Effekte: $E = E_1\Lambda_o - E_2$. E_1 und E_2 stellen theoretische Ausdrücke dar. Das Gleiche gilt für $J = J_1\Lambda_o + J_2$. Dieser in c lineare Term ist außerdem eine Funktion des Ionenpaarabstandes a: $J = J(a)$. Er bedingt bei höheren Konzentrationen ein Abwei-

chen der Phoreogramme von der $\sqrt{c}$-Achse. Der $O(c^{3/2})$-Term beruht auf Aktivitätskorrekturen und auf Näherungen in der Ursprungsgleichung [72]. Um ein Gefühl für die Größenordnung der Beiträge in dieser Gleichung zu gewinnen, betrachten wir die Standardisierungsgleichung von LIND u.a. [47]:

$$\Lambda = 149{,}93 - 94{,}65\sqrt{c} + 58{,}74\, c \log c + 198{,}4\, c \qquad (5)$$

Diese Gleichung erfaßt gemessene Leitfähigkeitswerte einer weniger als 0,01 molaren, wäßrigen KCl-Lösung mit einer Genauigkeit von 0,013 %.

Für viele Elektrolyte müssen Ionenassoziationseffekte berücksichtigt werden [74]. Ein deutliches Anzeichen für Assoziationseffekte ist eine Krümmung des Phoreogramms zur Konzentrationsachse hin (catabatisch). Ist der Effekt allerdings klein, so kann er durch andere Vorgänge überdeckt werden. Das Phoreogramm verläuft dann linear oder sogar in die Gegenrichtung (anabatisch). Solche Kurvenverläufe schließen Assoziationseffekte also nicht aus [72]. Es gibt verschiedene Wege, diese Effekte zu bestimmen, falls sie nicht durch andere Methoden bekannt sind: zunächst eine Auftragung von $\Delta\Lambda = \Lambda - \Lambda_o$ gegen $c^{1/2}$, die ONSAGER-Grenzneigung [75]. Eine beträchtliche Abweichung von der Linearität läßt auf erhebliche Assoziation schließen. Das Gleiche gilt für Auftragungen von

$$\Lambda' = \Lambda_{exp} + S\sqrt{c} - E'c \ln c \qquad (6)$$

oder

$$\Lambda'' = \Lambda_{exp} - \Lambda_o + S\sqrt{c} - Ec \log c \qquad (7)$$

gegen die Konzentration c.

Häufig wird das FUOSS-KRAUS-SHEDLOVSKY - Kriterium [76,3] benutzt: Die Neigung der "Grenzgleichung" ist bei Assoziationen eindeutig kleiner als die der experimentell ermittelten Kurven Λ gegen $\sqrt{c}$.

Als bestes Kriterium wird oft eine kleinere mittlere quadratische Abweichung der Meßwerte gegenüber theoretisch ermittelten Werten genannt [77]. Dagegen ist einzuwenden, daß dies erst durch die Einführung der Assoziationskonstante in die Gleichung als zusätzlicher Parameter ermöglicht wird.

Als beste Methode zur Erkennung von Ionenassoziation gilt allgemein folgende Regel [78]: Die Analyse mit der erweiterten Leitfähigkeitsgleichung (siehe Gl. (10)) liefert größere Werte für die Ionengröße a (aus dem Term J) als mit Gl. (4). Die Assoziationskonstante ist positiv und soll größer als ihre Standardabweichung sein. Dieses Kriterium wurde z.B. bei Leitfähigkeitsmessungen von Jodiden in verschiedenen Lösungsmitteln und -mischungen angewandt [79].

Durch Assoziationseffekte wird die Leitfähigkeitsgleichung modifiziert:

$$c \longrightarrow c\alpha \qquad (\alpha = \text{Dissoziationsgrad})$$

und

$$\Lambda_{exp}(c) \longrightarrow \left[\Lambda_{theor}(c\alpha)\right]\alpha$$

weil aus $\varkappa' = \Lambda c/n_e\, 1000$ für nicht-assoziierte Elektrolyte bei assoziierten Elektrolyten $\varkappa' = \Lambda c\alpha/n_e\, 1000$ wird.

Nun wenden wir das Massenwirkungsgesetz an:

$$1 - \alpha = (K_A \cdot c \cdot \alpha^2 \cdot f_{\pm}^2) \qquad (8)$$

wobei K_A die Assoziationskonstante und $f_{\pm}$ den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen darstellt. (Für den Aktivitätskoeffizienten des nicht-dissoziierten Salzes wird $f_o = 1$ angenommen). Damit ergibt sich für assoziierte, symmetrische Elektrolyte die Gleichung:

$$\left[\Lambda_{exp}(c)\right] = \left[\Lambda_{theor}(c\alpha)\right]\left[1 - K_A c \alpha^2 f_{\pm}^2\right] \qquad (9)$$

bzw.

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{c\alpha} + E c\alpha \log c\alpha + J c\alpha - K_A \Lambda c\alpha f_{\pm}^2 \qquad (10)$$

Diese F-O - Gleichung von 1959 [80] wurde vielfach modifiziert und formuliert, auch im Hinblick auf leichtere Anwendbarkeit für experimentelle Ergebnisse [81,82,83]. Eine interessante Variation in dieser Entwicklung wurde 1965 veröffentlicht. In dieser Arbeit [82] wird die BOLTZMANNsche Verteilungsfunktion in exponentieller Form beibehalten und ad hoc - Hypothesen, wie das Massenwirkungsgesetz, vermieden. Die Gleichung kann auf die Form derjenigen von 1959 gebracht werden [45] und lautet dann:

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{c\alpha} + E c\alpha \log(6 E_1 c\alpha) + L c\alpha - A\Lambda c\alpha f_{\pm}^2 \qquad (11)$$

(Eine spätere Veröffentlichung enthält sogar Terme der Form $O(c^{3/2})$ [83]).

Ein Vergleich der Gleichungen (10) und (11) zeigt, daß in

der Gleichung von 1959 Ionenpaarbildung ad hoc eingeführt wurde. In Gl. (11) erscheinen neue Terme, die der Assoziation zugeschrieben werden und sich aus der vollständigen Anwendung der BOLTZMANN-Verteilung ergeben. Ad hoc - Hilfen waren damit überflüssig.

Schließlich muß für die Leitfähigkeitsgleichung ein zusätzlicher Viskositätseffekt berücksichtigt werden [74]. Das gilt insbesondere für Messungen über weite Konzentrationsbereiche und bei höheren Elektrolytkonzentrationen. In diesen Fällen kann die Viskosität des Lösungsmittels erheblich durch gelöste Salze verändert werden. Bei höheren Konzentrationen ist natürlich Ionenassoziation zu erwarten. Damit verändert sich Gl. (10) zu:

$$\Lambda = \alpha\left(\Lambda_o - S\sqrt{c\alpha} + E\,c\alpha\,\log c\alpha + J\,c\alpha\right)\frac{1}{1+Fc} \qquad (12)$$

bzw.

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{c\alpha} + E\,c\alpha\,\log c\alpha + (J - F\Lambda_o)\,c\alpha - K_A\Lambda\,c\alpha\,f_{\pm}^2 \qquad (13)$$

Hierbei ist F eine Funktion der Viskosität und des FALKENHAGEN-DOLE - Koeffizienten S_η:

$$F = \left(\frac{\eta - \eta_o}{\eta c} - \frac{S_\eta}{\sqrt{c}}\right) \qquad (14)$$

wobei

$$S_\eta = \frac{S_2}{320}\,\frac{\Lambda_o}{\lambda_1^o \lambda_2^o}\left[1 - \frac{0{,}6863}{\Lambda_o^2}\left(\lambda_1^o - \lambda_2^o\right)^2\right] \approx \frac{S_2}{80\,\Lambda_o} \qquad (15)$$

ist. F kann auch als $F = \frac{\pi N R^3}{300}$ angenommen werden, wobei für R

der hydrodynamische Ionenradius steht.

Die Viskositätskorrektur kann für kleine Ionen in verdünnten Lösungen mit nicht zu hoher Viskosität vernachlässigt werden [80,78].

FERNANDEZ-PRINI und PRUE [84] bringen einen Vergleich der Gleichungen von FUOSS-ONSAGER und PITTS. PITTS entwickelte die Gleichung als Potenzreihe von

$$q \equiv \frac{z^2 e^2 \varkappa}{DkT}$$

wobei $\varkappa$ der DEBYE-HÜCKEL - Inversabstand-Parameter ist. Die anderen Symbole haben ihre normale Bedeutung. FUOSS und ONSAGER haben die Gleichung in Potenzreihen von $\varkappa a$ entwickelt. Die Vernachlässigung höherer Terme in der Reihenentwicklung für große Werte von a (Ionengröße) und D (Dielektrizitätskonstante) ist für PITTS weniger problematisch. Das zugrunde liegende Modell ist das gleiche wie bei FUOSS und ONSAGER. Eine unterschiedliche Randbedingung ist bemerkenswert. Bei FUOSS-ONSAGER muß das Potential und das Feld kontinuierlich sein, auch wenn der Ionenabstand gleich dem Ionengrößenparameter a (Kontaktabstand) ist. Bei PITTS muß der asymmetrische Teil des Potentials bei diesem Abstand verschwinden. Die Methode von FUOSS und ONSAGER wird zur Leitfähigkeitsanalyse benutzt. Es ist allerdings außerordentlich schwierig, die Abhängigkeit des Resultats von den Näherungen zu bestimmen: Die Wahl der Konzentration als ein Parameter (gegenüber dem dimensionslosen Faktor q in der Theorie von PITTS [73]), die Abschätzung der Beiträge der einzel-

nen Terme, die Hinzufügung einzelner und Vernachlässigung anderer Terme, Näherungslösung von Hilfsgleichungen und die Einfügung von Teillösungen in andere Teile der Hauptgleichung - all dies erhöht die Schwierigkeit, das Resultat zu überprüfen [84]. Trotzdem gibt diese Gleichung die experimentellen Ergebnisse innerhalb der Genauigkeit von Präzisionsmessungen [85] wieder und wird häufig benutzt.

Ebenso wie ONSAGER betrachtet die FALKENHAGEN-Schule die Leitfähigkeit als einen irreversiblen Prozeß. FALKENHAGEN, KELBG u.a. [86,87] haben längere Zeit an der Theorie der Leitfähigkeit gearbeitet. Die ONSAGERschen Grundgleichungen [71a], die POISSON-Gleichung und geeignete Verteilungsfunktionen charakterisieren auch diese Abhandlung. Die EIGEN-WICKE-Verteilungsfunktion [88], die den Raumbedarf der Ionen berücksichtigt, wird hier benutzt [89]. Auch in diesem Ansatz wird ein theoretischer Ausdruck für den B-Term gesucht, der in der sog. SHEDLOVSKY-Leitfähigkeitsgleichung halbempirischer Natur ist: $\Lambda' = \Lambda_o - B(a)\,c$. Durch die Einführung des Massenwirkungsgesetzes und des Dissoziationsgrades wurde die Gleichung auch auf assoziierte Elektrolyte ausgedehnt [87c,90]. Das Ergebnis ähnelt der Gleichung von FUOSS-ONSAGER-SKINNER (siehe Gl. (11)). Ein Vergleich dieser Entwicklung mit den Ergebnissen von FUOSS und ONSAGER wurde auch hier unternommen [91]. Weitere Veränderungen sind:

i) Der Beitrag des Ungleichgewichts zu der Verteilungsfunktion (benutzt wird die EBELINGsche statistische Theorie [92] von Ungleichgewichten) [87b],

ii) der Beitrag kurzreichender Kräfte unter Berücksichtigung eines square-well - Potentials [88c].

ULBRICHT und FALKENHAGEN [93] haben charakteristische Funktionen tabelliert, die die Anwendung der Gleichungen auf Meßdaten erleichtert.

In der Praxis wird die Leitfähigkeit von assoziierten Elektrolyten meistens mit der FUOSS-ONSAGER-SKINNER - Gleichung (1965) als eine Drei-Parameter-Anpassung analysiert, z.B. [94], in letzter Zeit sogar als Vier-Parameter-Anpassung, wenn ein zusätzlicher $c^{3/2}$-Term berücksichtigt wird [95]. Je größer die Zahl der Anpassungsparameter ist, um so besser kann die Gleichung an die Meßdaten angepaßt werden. Problematisch, zuweilen fragwürdig ist die physikalische Bedeutung, die diesen Parametern zugesprochen wird (s.u.).

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß einige halbempirische Gleichungen für höhere Konzentrationsbereiche entwickelt wurden. Zwei typische Beispiele sind: die Gleichung von ROBINSON und STOKES [96] und von WISHAW und STOKES [97]. Letztere wurde für Leitfähigkeitsmessungen an $AgNO_3$ in CH_3CN bis zu einer Konzentration von 6 M/l benutzt [98]. Es ist lehrreich, die ROBINSON-STOKES - Gleichung in der Form

$$\Lambda = \Lambda_o - (S_1 \Lambda_o + S_2) \frac{\sqrt{c}}{(1+\varkappa a)} \qquad (16)$$

mit der von FALKENHAGEN u. Mitarb. entwickelten Leitfähigkeitsgleichung in der Form

$$\Lambda = \Lambda_o - \left(\frac{S_1 \Lambda_o}{(1 + \frac{\varkappa a}{\sqrt{c}})} + S_2 \right) \frac{\sqrt{c}}{(1+\varkappa a)} \frac{\eta_o}{\eta} \qquad (17)$$

zu vergleichen [69b]. In beiden Fällen wurden der Relaxations- und der elektrophoretische Effekt korrigiert, in Gl. (17) wurde eine zusätzliche Korrektur für den Viskositätseffekt bei hohen Konzentrationen angebracht. Es sei bemerkt, daß diese FALKENHAGEN-LEIST-Gleichung die Leitfähigkeiten von Alkalisalzen in Wasser bis zur Sättigung wiedergibt [99].

b) Näherungsmethoden

Von den verfügbaren Näherungsmethoden zur Analyse der Leitfähigkeitswerte assoziierter Elektrolyte [76,100,75,1] ist besonders das Verfahren von SHEDLOVSKY [81,101] zu nennen. Es liefert relativ gute Werte für Λ_o und K_A (eine wichtige Rolle spielt dabei die SHEDLOVSKY-Funktion S(z)).

Die Leitfähigkeitsgleichung wird in folgender Form aufgestellt:

$$\frac{1}{\Lambda S(z)} = \frac{1}{\Lambda_o} + K_A \frac{\Lambda S(z) c f_{\pm}^2}{\Lambda_o^2} \qquad (18)$$

Ihre Ableitung: Der Dissoziationsgrad α kann nach ARRHENIUS als $\alpha = \Lambda/\Lambda_o$ dargestellt werden. Das Massenwirkungsgesetz wird in der Form $\alpha = 1 - K_A \alpha^2 c$ benutzt. Damit lautet das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{K_A \Lambda c}{\Lambda_o^2} \qquad (19)$$

In der Methode von FUOSS-KRAUS [76] und von SHEDLOVSKY wird ein genauerer Ausdruck für den Dissoziationsgrad durch Anwendung der ONSAGERschen Grenzgleichung für assoziierte Elektrolyte erhalten: $\Lambda = \alpha [\Lambda_o - S\sqrt{\alpha c}]$ bzw.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - S\sqrt{\alpha c}} \qquad (20)$$

S ist der theoretische Wert der ONSAGER-Grenzneigung. Werden im Massenwirkungsgesetz Aktivitätskorrekturen angebracht ($\alpha = 1 - K_A \alpha^2 c f_{\pm}^2$), so ergibt sich:

$$\alpha \simeq \frac{\Lambda}{\Lambda_o\left(1 + \frac{S\sqrt{\alpha c}}{\Lambda_o}\right)} \equiv \frac{\Lambda}{\Lambda_o F(z)} \approx \frac{\Lambda S(z)}{\Lambda_o} \qquad (21)$$

Mit

$$F(z) \equiv \left\{1 - z\left[1 - z\,(1 - z\ldots)^{-1/2}\right]^{-1/2}\right\}^{-1/2} \qquad (22)$$

folgt

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{K_A \Lambda c f_{\pm}^2}{\Lambda_o^2 F(z)} \qquad (23)$$

Die transzendente Funktion F(z) mit $z \equiv S\sqrt{\Lambda c}/\Lambda_o^{3/2}$ ist tabelliert [80b]. In der SHEDLOVSKY-Funktion

$$S(z) \equiv \left[\frac{z}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{z}{2}\right)^2}\right]^2 \qquad (24)$$

hat z den gleichen Wert wie in Gl. (21). Die SHEDLOVSKY-Funktionen sind in [102] tabelliert.

Ein Vergleich der Verfahren von FUOSS und KRAUS sowie von SHEDLOVSKY wurde in [101] veröffentlicht; das SHEDLOVSKYsche Näherungsverfahren kann in weiten Bereichen angewendet werden und ist den anderen Verfahren aus in [101] diskutierten Gründen vorzuziehen. Der wesentlichste Punkt des SHEDLOVSKY-Verfahrens ist die Vernachlässigung der Terme $E \cdot \ln$ und J in der vollständigen Gleichung (11). Für tatsächlich vorhandene kleine Konzentrationen ist der ln-Term negativ und der J-Term positiv. Beide sind von der gleichen Größenordnung, so daß sie zusammen vernachlässigt werden können. Die Bedingung für eine sinnvolle Anwendung des Verfahrens kann so formuliert werden [68]: Die Assoziationskonstante darf nicht kleiner als ~ 10 sein, die Absolutwerte der J- und ln-Terme müssen klein sein.

Für die Analyse von Meßdaten in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln ist das Annäherungsverfahren zumindest als Orientierungshilfe von Nutzen, zuweilen, wenn z.B. ein zweites Computerprogramm mit Drei-Parameter-Anpassung keine sinnvollen Ergebnisse liefert, unumgänglich [79]. Die mit dem Verfahren gewonnenen Resultate sind nicht ohne physikalische Bedeutung [103]. Sie wurden bei Systemen benutzt [104], die unseren ähnlich sind.

c) Kritische Bemerkungen

Den elektrischen Leitfähigkeitstheorien liegen einfache Modelle zugrunde, woraus ihre beschränkte Anwendbarkeit folgt. Die Theorien sind gültig für symmetrische Elektrolyte in einem kleinen Konzentrationsbereich der Lösungen (tatsächlich sind sie auch am erfolgreichsten bei 1:1-Elektrolyten in wäßrigen

Lösungen von niedriger Konzentration). Das ursprüngliche Modell von Punktladungen im dielektrischen Kontinuum wurde durch das Bild von geladenen Kugeln mit dem kleinsten Annäherungsabstand a ersetzt und dadurch der Anwendungsbereich vergrößert. Wie beim einfachsten Modell der gesamte elektrostatische Effekt aller Ionen auf das Bezugsion seinen Niederschlag in den S- und den ln-Termen gefunden hat, so konnten nach dem verbesserten Modell der Raumbedarf eines Ionenpaares bzw. ihre elektrostatische Wechselwirkung in J(a)- bzw. K_A-Termen teilweise berücksichtigt werden. Andere Effekte, wie etwa die dielektrische Sättigung oder der Einfluß der diskreten Natur des Lösungsmittels - allgemein gesagt: die kurzreichenden, nicht-elektrostatischen "spezifischen" Effekte -, sind meistens nicht berücksichtigt worden, oder die Versuche, sie z.B. durch square-well - Potentiale der Ionen in Rechnung zu setzen, sind bis heute nicht befriedigend.

Die Assoziationskonstante K_A (ob sie nun ad hoc eingeführt oder der Theorie selbst entnommen wird, siehe S. 33) muß eigentlich durch den Dissoziationsgrad α (s. Gl. (8)) so ausgedrückt werden:

$$\alpha f_\Lambda = \frac{\Lambda}{\Lambda_o} = 1 - A_1\sqrt{c} + (A_2 - K_A)\,c$$

wobei f_Λ der Leitfähigkeitskoeffizient genannt wird. Analog gilt für den Aktivitätskoeffizienten $f_\pm$

$$\alpha f_\pm = a_\pm/c = 1 - B_1\sqrt{c} + (B_2 - K_A)\,c$$

Hierbei sind die höheren Terme vernachlässigt worden. Für star-

ke Elektrolyte ist $\alpha \longrightarrow 1$ und $f_\Lambda < 1$; für schwache Elektrolyte aber $\alpha < 1$ und $f_\Lambda = 1$. Man vergleiche αf_Λ mit den Ausdrücken in den Näherungsverfahren von S. 38 und 39:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o F(z)} \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \frac{\Lambda S(z)}{\Lambda_o}$$

wobei F(z) und S(z) in der Literatur tabellierte transzendente Funktionen sind. A_2 (bzw. B_2) enthält nun die Unsicherheit der interionischen Wechselwirkungstheorie. K_A ist damit um die Beträge unsicher, um die sich A_2 in den verschiedenen vorgeschlagenen Theorien unterscheidet. (Daher wird Assoziation in Lösungen mit einer Dielektrizitätskonstante < ca. 22 gefunden; im Bereich 22 < D < 38 ist dieser Vorgang häufig nicht eindeutig festzustellen [79].) Die Problematik zeigt sich im Errechnen von K_A aus dem linearen Teil $(J - K_A f_\pm \Lambda_o - F\Lambda_o)c$ der theoretischen Gleichungen. Doch im Prinzip sind J(a), K und F voneinander trennbar, wenn Λ_o bekannt oder bestimmbar ist: F (der JONES-DOLE-Viskositätskoeffizient [105]), K_A und J (wenn a bekannt ist) sind theoretisch berechenbar. Sonst ist es auch möglich, J von K zu trennen, entweder graphisch [80b] oder auch durch Iteration. Wegen der verschiedenen Modellvorstellungen kann der Fehler von K $\pm$ 10 Einheiten betragen. Auf das Assoziationskriterium war schon eingegangen worden (siehe S. 32): Für K_A wurde ein Wert, der größer als die eigene Quadratwurzelabweichung ist, verlangt. Einer Assoziationskonstante kleiner als 10 ist keine große physikalische Bedeutung zuzuschreiben.

Wenn durch theoretische Analyse eine Assoziationskonstante

gewonnen wird, fragt man sich, wie sie zu deuten ist. Verschiedene Auffassungen (statistisch-elektrostatische, thermodynamische, kinetische [106]) vom Assoziationsvorgang und unterschiedliche Meßmethoden geben verschiedene Resultate für K_A. Die Relaxationskinetik ermöglicht für höher geladene Ionen eine weiterführende Einsicht in die Struktur der Assoziate und den Mechanismus des Assoziationsprozesses [107,108]. Als Assoziate gelten in Leitfähigkeitsmessungen solche Spezies, die zur Leitfähigkeit nicht beitragen - seien sie undissoziierte Elektrolyte, Ionenpaare oder höhere Komplexe. Die Resultate werden durch die Ergebnisse anderer Methoden [18,20-22,109] gestützt, die zur Strukturen- und Mechanismendeutung hinzugezogen wurden [110].

4. Ergebnisse und Diskussion

Die physikalischen Eigenschaften der benutzten Lösungsmittelgemische sind in Tabelle II aufgeführt (s. S. 25). Sie sind teilweise durch Interpolation aus Meßwerten von Gemischen gewonnen, die unserem Meßbereich eng benachbart waren [111]. Die Eigenschaften (D, η, ρ) zeigen nur schwache, monotone Veränderungen, auch weit außerhalb unseres Meßbereichs. Dadurch wird eine lineare Interpolation möglich (siehe Tabelle 4 und Abb. 3 in [111] und Abb. 3 in [3]). Bei der Wägung der Substanzen wurde der Luftauftrieb, bei der Bestimmung der Konzentrationsangaben die Dichteänderung des Acetonitrils durch die Zugabe von H_2O und den Salzen berücksichtigt. Die Leitfähigkeiten der Lösungsmittel wurden direkt in der Meßzelle bestimmt, bevor sie in den Vorratsbehälter (Abb. 3a) zurückgeführt wurden. Da-

durch konnte die Lösungsmittelkorrektur an der gemessenen Elektrolytleitfähigkeit direkt ausgeführt werden. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösungsmittel wurde von den gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten subtrahiert.

Besondere Beachtung fand der Temperaturausgleich in der Zelle (siehe Abb. 2). Er wurde mit dem BECKMANN-Thermometer sowie mit Hilfe der Stabilität und Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitswerte kontrolliert. Die so gewonnene Äquivalentleitfähigkeit und die entsprechenden Elektrolytkonzentrationen sind in Tabelle III zusammengefaßt.

In der vorliegenden Arbeit wurden Leitfähigkeiten von Lösungen mit Elektrolytkonzentrationen von $(4\text{-}40) \cdot 10^{-4}$ M/l gemessen. In den oberen Konzentrationsbereichen waren die Phoreogramme geringfügig von der $\sqrt{c}$ - Achse weggekrümmt, obwohl $AgNO_3$ in CH_3CN bekanntlich Assoziationseffekte zeigt. Dies gilt auch bei Zugabe von H_2O. Zur Analyse der Daten mußte daher eine Gleichung herangezogen werden, die diesen Effekt berücksichtigt. Der auf S. 34 beschriebene, zusätzliche Viskositätseffekt konnte vernachlässigt werden. Die kleine Dimension der Ionen und die mittlere Dielektrizitätskonstante (ca. 36) des Lösungsmittels erlaubten diese Vereinfachung [49]. Es gibt kein entscheidendes Kriterium, welche der Gleichungen, die die Assoziationseffekte berücksichtigen, zur Analyse herangezogen werden muß. Die Resultate der drei genannten Schulen liefern in diesem Konzentrationsbereich keine diskriminierenden Unterschiede [85]. Die meisten Analysen von Leitfähigkeitsmessungen wen-

den in der letzten Zeit, ebenso wie diese Arbeit, die neueren Gleichungen der FUOSS-ONSAGER - Schule an. Damit wird ein Vergleich der Resultate mit denen in der Literatur am besten ermöglicht. Wir haben zunächst die Größen Λ_o und K_A bestimmt ohne Berücksichtigung des Ionenabstandsparameters a. Dieser dritte Parameter hat keine eindeutige physikalische Bedeutung [112, 113]. Sein Wert ist bei den einzelnen Funktionen, aus denen er gewonnen wird, recht unterschiedlich: a_Λ aus der Anwendung des STOKESschen Gesetzes, a_J aus dem J(a)-Term und a_K aus der Assoziationskonstanten von FUOSS [9]. Eine Übereinstimmung ist nicht in jedem Fall zu erwarten. Andererseits ist wegen der selektiven Solvatation der Ionen diese Größe von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches abhängig. Wir haben daher durch Anwendung der SHEDLOVSKY-Näherung zunächst Λ_o und K_A gewonnen. Die notwendigen Voraussetzungen (siehe S. 40) sind in unserem Falle gegeben: Die Assoziationskonstante ist nicht vernachlässigbar klein [20]; die Absolutwerte der E ln- und J-Terme sind klein. Unter der Annahme von $\Lambda/\Lambda_o = \alpha$ ist für c = 0,0003486 M/l und Λ = 181,209: $Ec\alpha \ln c\alpha$ = -0,9177 und $J\alpha c$ = +0,6506; für c = 0,003811 M/l mit Λ = 148,343 gilt: $Ec\alpha \ln c\alpha$ = -5,9691 und $J\alpha c$ = +5,8221. Diese Methode konnte graphisch angewendet werden [82]: $1/\Lambda S(z)$ gegen $\Lambda S(z)\, c f_{\pm}^2$ aufgetragen, liefert $1/\Lambda_o$ für c = 0 und die Steigung K_A/Λ_o^2. Mit einem Kleincomputer (WANG 720) wurde Λ_o so lange variiert, bis die K_A-Variation kleiner als |1| war. Die Anfangswerte von Λ_o wurden der Extrapolation des Phoreogrammes auf c = 0 entnommen. Die errechneten Werte für Λ_o sind kleiner als die extrapolierten. Dies war zu

Tabelle III

Experimentelle Daten der Leitfähigkeitsmessungen

(1A)

$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
3,486	181,209	+0,032
12,310	168,283	-0,053
20,460	160,357	-0,168
24,560	156,858	+0,108
29,150	153,504	+0,241
33,750	150,834	-0,080
38,110	148,343	-0,079

(1B)

$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
8,890	172,274	+0,023
13,409	166,962	-0,085
18,518	161,760	+0,062
23,261	157,761	+0,009
28,805	153,647	-0,005
33,716	150,449	-0,057
38,471	147,554	+0,025

(2)

$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
7,870	174,774	-0,082
11,121	170,468	+0,054
16,538	164,548	+0,212
21,439	160,457	-0,144
27,308	155,885	-0,055
34,079	151,411	-0,022
39,591	148,170	+0,070

(3)

$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
7,063	176,427	-0,036
12,125	170,106	+0,135
17,340	165,192	-0,125
21,542	161,599	-0,074
28,065	156,700	+0,088
33,111	153,508	+0,052
38,911	150,277	-0,055

(4)

$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
8,035	175,079	-0,026
13,055	169,401	+0,013
18,405	164,535	-0,036
24,076	160,141	-0,037
30,201	156,047	-0,024
36,251	152,524	-0,029

(5)

$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
6,276	177,778	+0,085
11,103	172,202	-0,203
16,829	166,366	+0,145
23,741	161,014	-0,006
29,530	157,085	+0,018
36,243	153,143	-0,020

⑥			⑦			⑧		
$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$	$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$	$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
4,535	179,054	+0,002	5,307	179,981	-0,032	5,038	179,142	+0,198
9,630	172,410	-0,038	10,557	173,462	+0,071	10,076	174,156	-0,489
16,582	165,473	+0,066	16,841	167,606	-0,055	15,967	168,497	+0,064
23,654	160,036	-0,050	23,611	162,337	-0,029	21,128	164,692	+0,069
30,648	155,425	-0,008	30,556	157,734	+0,036	26,991	161,028	-0,062
37,929	151,317	+0,009	36,529	154,349	-0,016	32,630	157,778	-0,037

⑨			⑩		
$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$	$c \cdot 10^4$	Λ	$\delta\Lambda$
4,462	179,140	-0,028	5,824	173,878	+0,001
8,433	174,009	+0,095	10,910	169,780	+0,020
12,640	169,897	-0,065	16,055	166,569	-0,021
16,461	166,544	-0,003	27,466	161,115	+0,024
21,100	163,019	+0,022	33,248	159,014	-0,008

c = Konzentration von $AgNO_3$ (Mol/l Lösung); Λ = Äquivalentleitfähigkeit ($\Omega^{-1}cm^2$ Äquival^{-1}); $\delta\Lambda$ = Λ(theoret.) - Λ(experiment.); die Versuche sind numeriert entsprechend Tabelle II

erwarten. Ein Vergleich von Phorcogrammen verschiedener Elektrolyte in Acetonitril zeigt, daß das des Silbernitrats eine besonders große Steigung hat. In solchen Fällen ist es unzulässig, Λ_o aus der einfachen graphischen Extrapolation zu gewinnen. Die Resultate für Λ_o aus der SHEDLOVSKY-Näherung gaben für reines CH_3CN mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ die Literaturwerte wieder [20]. Wegen der Vernachlässigung höherer Terme in der Approximation wurden die K_A-Werte etwas zu groß.

Eine genauere Analyse wurde mit der FUOSS-ONSAGER-SKINNER-Gleichung unternommen. In [45] ist ein Flußdiagramm für die Anwendung der F-O - Gleichung gegeben. Auf dieser Grundlage haben wir ein FORTRAN-Programm entwickelt und von der UNIVAC 1108 rechnen lassen. Durch Iteration wird eine optimale Anpassung der drei Parameter Λ_o, L(a) bzw. J und A bzw. K_A vorgenommen (die zusätzlichen Terme J und K_A sind die entsprechenden Größen aus der FUOSS-ONSAGER - Gleichung von 1959, siehe Gl. (10) bzw. (9b). Die Anfangswerte von Λ_o und K_A wurden dem SHEDLOVSKY-Näherungsverfahren entnommen. Außerdem wurden die Konzentrationen, die gemessenen Λ-Werte und die physikalischen Eigenschaften (D, η, T) der Lösungsmittel eingegeben. Der Ionenabstandsparameter a wurde für $AgNO_3$ mit $a = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen und damit der Aktivitätskoeffizient nach der DEBYE-HÜCKEL - Formel $-\log f_{\pm} = \varkappa e^2 / 2\,D\,kT\,(1+\varkappa a)$ berechnet. Die Iterationen wurden abgebrochen, wenn die Differenz der L-Werte $< |1|$ waren, da sich dann die Werte von Λ_o und A kaum weiter veränderten. Die optimierten Ergebnisse für Λ_o, L, A und ihre Standardabweichung sind in Tabelle IV aufgeführt.

Tabelle IV

Die Parameter der Leitfähigkeitsgleichung von FUOSS-ONSAGER-SKINNER

Versuchs-Nr.	Λ_o	L	A	Meß-serien
(1A)	192,36	1875,4	81,74	1
(1B)	191,54	735,8	67,26	2
(2)	192,59	955,14	68,38	4
(3)	192,50	965,6	61,48	4
(4)	191,85	993,2	56,50	2
(5)	191,89	610,8	49,89	4
(6)	190,59	834,5	51,88	3
(7)	192,43	578,1	46,28	3
(8)	190,08	160,5	29,32	4
(9)	189,94	923,3	44,17	1
(10)	184,11	2415,2	31,54	3

Die in der Tabelle gegebenen Werte von Λ_o, L und A wurden aus Meßdaten errechnet, die weniger als 0,09 Einheiten (0,05 %) (s. Tab. III) von den gemessenen Λ-Werten abweichen. Es werden z.B. in reinem CH_3CN (1A) Λ_o um 0,03, A um 1,4 und L um 130 Einheiten verändert, wenn die Rechnung alle gemessenen Werte benützt. Die Seriennummer 1,2,3 bezeichnet die Reinigung nach Methode [59]; 4 gehört zu Proben, die nach Methode [63] gereinigt wurden.

Die physikalische Bedeutung von Λ_o ist eindeutig: Es ist ein Maß für die Ionenbeweglichkeit bei unendlicher Verdünnung, d.h. also, für die Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel. Die Bedeutung von A und L ist nicht so eindeutig

gegeben. Beide sind Funktionen von $b \equiv z e^2 / aDkT$ und damit des Ionengrößenparameters a. Um A mit K_A und L mit J identifizieren oder ihre physikalische Bedeutung erkennen zu können, müssen beide Werte erst eindeutig getrennt werden. Besonders in Lösungsmitteln mit hoher DK (z.B. >40) ist diese Trennung zuweilen nicht möglich. Ein Kriterium für dieses Problem ist b > 4 [82]. Bei kleinen Ionen und Lösungsmitteln mit kleiner DK (z.B. 30) ist diese Bedingung erfüllt. Bei unseren Messungen schien das nicht immer der Fall zu sein. Die Computerrechnungen lieferten im allgemeinen zwar vernünftige Werte für A, L und Λ_o, aber gelegentlich wurden L und einmal auch K_A negativ. Ähnliche Fälle sind nicht unbekannt [114,82,68]. Um L aber eine vernünftige physikalische Bedeutung geben zu können, muß es positiv sein. Um sicher zu sein, daß die negativen L-Werte nicht auf Verunreinigung des Lösungsmittels beruhten, haben wir das Acetonitril nochmals gereinigt. Die Messungen ergaben monoton fallende Werte für L bei steigender Zugabe von H_2O, bis wieder negative Werte auftraten. Auf Grund des erwähnten Kriteriums b > 4 ist zu sagen: Ist a = 1,83 Å, wie die FUOSSsche Assoziationsformel [9] in reinem CH_3CN ergibt, so wird b = 8,58; für a = 3,5 [20] wird b = 4,8; bestimmt man aber a aus dem STOKESschen Modell (s. S. 53) zu a = 5,0 Å, so wird b = 3,2. Wir haben daraufhin beschlossen, Meßreihen mit negativen Werten für L zu vernachlässigen. Die sinnvollen Ergebnisse für Λ_o, L und A sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Für steigende H_2O-Zugabe in CH_3CN werden die Werte für Λ_o bei $AgNO_3$ kleiner (s. Abb. 5). Der Wert für Λ_o in reinem CH_3CN

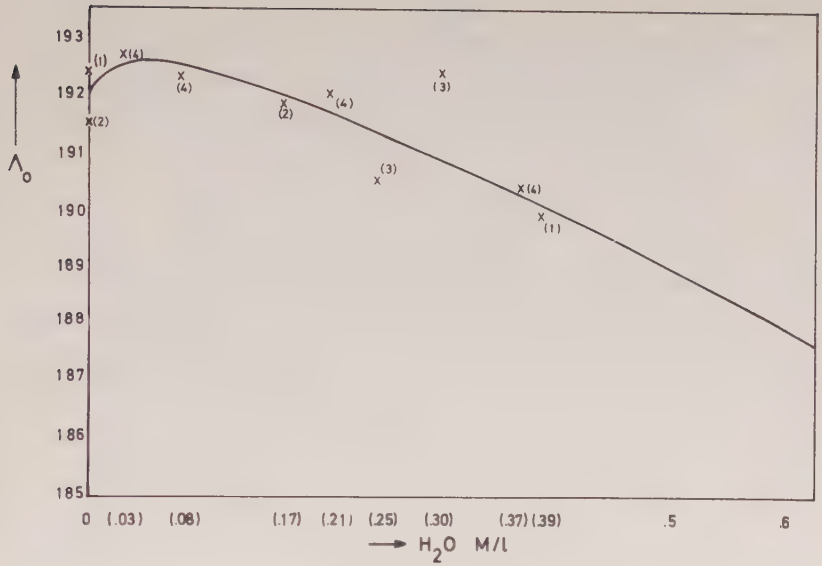


Abb. 5: Die Äquivalentleitfähigkeit Λ_o des Silbernitrats aufgetragen gegen den Wassergehalt des Lösungsmittels Acetonitril

ist 191,94 $\pm$ 0,4 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, er sinkt auf 184,11 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 2 M/l Wassergehalt. Das leichte Anwachsen von Λ_o bei der ersten H_2O-Zugabe kann auf die selektive Hydratation der Nitrationen zurückgeführt werden. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit wurde durch Zugabe von H_2O zu Aceton für Silberpikrat, Pikrinsäure und auch Silbernitrat gefunden [104].

Das "WALDENsche Produkt" $\Lambda_o\eta$ ist bei allen benutzten Lösungsmitteln innerhalb $\pm$ 0,5 % konstant (s. Tabelle V). Daraus folgt, daß die Ionenbeweglichkeit im wesentlichen durch die Viskosität des Lösungsmittels bestimmt wird. Erst bei höherem Wassergehalt (z.B. 1,75 M/l H_2O in CH_3CN) wird das Produkt $\Lambda_o\eta$

Tabelle V

WALDENsches Produkt, Grenzleitfähigkeit von NO_3^- und STOKESsche Radien für $AgNO_3$ in CH_3CN-H_2O

Versuchs-Nr.	$\Lambda_o\eta$	λ_o^-	R_+	R_-
(1A) + (1B)	0,6833	105,95	2,68	2,17
(2)	0,6861	106,59	2,67	2,16
(3)	0,6866	106,50	2,67	2,16
(4)	0,6856	105,85	2,67	2,17
(5)	0,6863	105,89	2,66	2,16
(6)	0,6822	104,59	2,66	2,19
(7)	0,6895	106,43	2,66	2,15
(8)	0,6821	104,08	2,66	2,19
(9)	0,6819	103,94	2,65	2,20
(10)	0,6787	98,11	2,59	2,27

durch zunehmende Hydratation verkleinert.

Die nahezu konstanten Werte von $\Lambda_o\eta$ ergeben eine relativ konstante Ionengröße in der Lösung. Für die Größe des Ionenpaares $[Ag^+NO_3^-]$ wurde die Summe der Einzelionenradien verwendet; sie beträgt 4,8 Å. Dabei ist das STOKESsche Gesetz der Beweglichkeit als gültig angenommen worden [115]

$$R_{\pm} = \frac{F_e}{1800\,\pi\,\lambda_o^{\pm}\,\eta} = \frac{0{,}8194 \cdot 10^{-8}}{\lambda_o^{\pm}\,\eta}\ \text{cm} \qquad (25)$$

λ_o^+ und λ_o^- konnten mit den in der Literatur [73] bekannten Überführungszahlen berechnet werden. Die Größe des von CH_3CN selek-

tiv solvatisierten Silberions ergibt sich damit zu:

$$(a_{Ag^+})_s \approx 2{,}66 \text{ Å}$$

und die des hydratisierten Nitrations zu:

$$(a_{NO_3^-})_s \approx 2{,}17 \text{ Å}$$

Wir haben die A-Werte von Tabelle IV den Assoziationskonstanten K_A gleichgesetzt (Begründung s. S. 50). Abbildung 6 zeigt den Verlauf von K_A aufgetragen gegen den Wassergehalt im

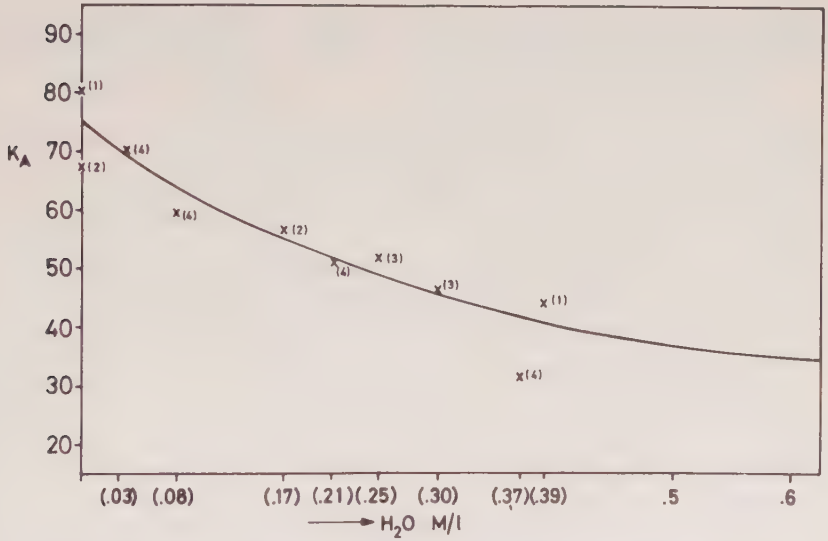


Abb. 6: Assoziationskonstanten K_A aufgetragen gegen den Wassergehalt des Lösungsmittels Acetonitril

Lösungsmittel. Damit können die Hydratationszahlen berechnet werden, wenn wir die Silberionen als nicht-hydratisiert annehmen. Diese Annahme ist bei geringen Wassermengen in CH_3CN und

bei Anwesenheit von Nitrationen durchaus gerechtfertigt. Die zugehörige Theorie lautet:

$$NO_3^- + n\,H_2O \rightleftharpoons NO_3^- \cdot n\,H_2O \qquad K_n^- = \frac{[NO_3^- \cdot n\,H_2O]}{[NO_3^-][H_2O]^n} \tag{26}$$

$$Ag^+ + NO_3^- \rightleftharpoons AgNO_3 \qquad K_A^o = \frac{[AgNO_3]}{[Ag^+][NO_3^-]} \tag{27}$$

$$Ag^+ + NO_3^- \cdot n\,H_2O \rightleftharpoons AgNO_3 \cdot n\,H_2O \qquad K_A^n = \frac{[AgNO_3 \cdot n\,H_2O]}{[Ag^+][NO_3^- \cdot n\,H_2O]} \tag{28}$$

$$AgNO_3 + n\,H_2O \rightleftharpoons AgNO_3 \cdot n\,H_2O \qquad K_n^o = \frac{[AgNO_3 \cdot n\,H_2O]}{[AgNO_3][H_2O]^n} = \frac{K_A^n}{K_A^o} K_n^- \tag{29}$$

$$\alpha c = \frac{[Ag^+]}{f_{Ag^+}} = \frac{[NO_3^-]}{f_{NO_3^-}} + \frac{[NO_3^- \cdot n\,H_2O]}{f_{NO_3^- \cdot n\,H_2O}} \tag{30}$$

(wegen Elektroneutralität)

$$\beta = \frac{[AgNO_3 \cdot n\,H_2O]}{c} \tag{31}$$

$$\gamma = \frac{[AgNO_3]}{c} \tag{32}$$

Es sei

$$f_{Ag^+} = f_{NO_3^-} = f_{NO_3^- \cdot n\,H_2O} = f \tag{33}$$

Dann folgt:

$$[Ag^+] = \alpha c f = [NO_3^-] + [NO_3^- \cdot n\,H_2O] = [NO_3^-](1 + K_n^-[H_2O]^n) \tag{34}$$

$$[NO_3^-] = \frac{\alpha c f}{1 + K_n^- [H_2O]^n} \tag{35}$$

$$[NO_3^- \cdot n\, H_2O] = \alpha c f - [NO_3^-] = \alpha c f \frac{K_n^- [H_2O]^n}{1 + K_n^- [H_2O]^n} \tag{36}$$

also

$$K_A^o = \frac{\gamma c}{\alpha^2 c^2 f^2} (1 + K_n^- [H_2O]^n) \rightarrow \gamma = \frac{K_A^o c\alpha^2 f^2}{1 + K_n^- [H_2O]^n} \tag{37}$$

$$K_A^n = \frac{\beta c}{\alpha^2 c^2 f^2} \frac{(1 + K_n^- [H_2O]^n)}{K_n^- [H_2O]^n} \rightarrow \beta = \frac{K_A^n K_n^- [H_2O]^n c\alpha^2 f^2}{1 + K_n^- [H_2O]^n}$$

$$= \frac{K_A^o K_n^o [H_2O]^n c\alpha^2 f^2}{1 + K_n^- [H_2O]^n} \tag{38}$$

Wegen

$$\alpha + \beta + \gamma = 1 \tag{39}$$

folgt

$$c\alpha^2 f^2 \frac{K_A^o}{1 + K_n^- [H_2O]^n} (1 + K_n^o [H_2O]^n) + \alpha - 1 = 0 \tag{40}$$

Aber aus

$$K_A = \frac{1 - \alpha}{c\alpha^2 f^2} \tag{41}$$

wobei K_A die gemessene Assoziationskonstante und α der Dissoziationsgrad des Elektrolyts ist, folgt

$$c\alpha^2 f^2 K_A + \alpha - 1 = 0 \tag{42}$$

Ein einfacher Vergleich von (40) und (42) zeigt

$$K_A = K_A^o \frac{(1 + K_n^o [H_2O]^n)}{(1 + K_n^- [H_2O]^n)} \qquad (43)$$

Wenn mehrere solvatisierte Spezies berücksichtigt werden, folgt

$$K_A = K_A^o \frac{1 + \sum_n K_n^o [H_2O]^n}{1 + \sum_n K_n^- [H_2O]^n} \qquad (44)$$

Wir nehmen diese Gleichung in der Form:

$$R \equiv \frac{K_A^o}{K_A} = \frac{1 + K_n^- [H_2O]^n}{1 + K_n^o [H_2O]^n} \qquad (45)$$

Hiermit ist K_A^o mit der gemessenen Assoziationskonstante in reinem CH_3CN zu identifizieren. Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit von R gegen den Wassergehalt des Lösungsmittels (s. auch Tabelle VI).

Die gemessenen R-Werte sind für kleine Wasserkonzentrationen linear vom Wassergehalt abhängig. Wir schließen daraus auf die Hydratation des Nitrations mit einem Wassermolekül. Der Kurvenverlauf ist nach Gl. (45) innerhalb der Meßgenauigkeit durch

$$R = 1 + K_1^- [H_2O] \qquad (46)$$

gegeben. K_1^- ist die erste Hydratationskonstante von Nitrat in CH_3CN und beträgt 1,7 M^{-1}. Der Wert stimmt recht gut mit der Hydratationskonstante des Nitrations von KNO_3 in CH_3CN überein [1], die aus Löslichkeitsmessungen gewonnen wurde.

Die untere Kurve in Abb. 8 zeigt den Verlauf von $\ln K_A$ aufgetragen gegen die reziproke Dielektrizitätskonstante der

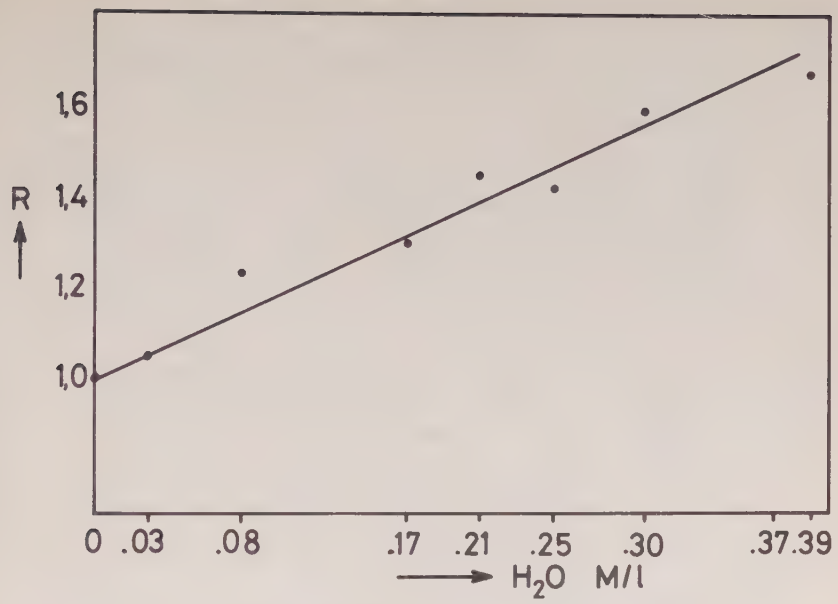


Abb. 7: $R \equiv K_A^o/K_A$ (vgl. Text) aufgetragen gegen den Wassergehalt des Lösungsmittels

benutzten Lösungsmittel (s. auch Tabelle VI). Der Kurvenverlauf ist in dieser Darstellung zwar linear, weicht aber von den theoretischen Werten K_F (Gl. (47)) ab. Diese zeigen nur eine geringfügige Änderung entsprechend der geringen Variation der Dielektrizitätskonstante. Das elektrostatische Modell [9] ergibt:

$$K_F = \frac{4\pi Na^3}{3000} e^b \qquad \text{mit} \quad b = \frac{z^2e^2}{aDkT} \tag{47}$$

Die Annahme $K_F \equiv K_A$ wird für reines Acetonitril gemacht. Daraus folgt ein a-Wert von 1,83 Å für die Größe des Assoziats. Diese Größenordnung ist physikalisch sinnlos, da allein schon

Tabelle VI

Assoziationskonstanten von $AgNO_3$ in CH_3CN-H_2O

Versuchs-Nr.	100/D	K_A	K_F Gl. (47)	R Gl. (45)
(1A) + (1B)	2,770	74,50	74,50	1
(2)	2,768	68,38	74,02	1,089
(3)	2,764	61,48	73,23	1,212
(4)	2,758	56,59	71,82	1,316
(5)	2,756	49,89	71,29	1,493
(6)	2,753	51,88	70,72	1,436
(7)	2,750	46,28	70,08	1,610
(8)	2,745	29,32	69,05	2,541
(9)	2,744	44,16	68,74	1,687
(10)	2,664	31,53	53,80	2,363

der Kristallradius von Ag^+ 1,26 Å beträgt. Wir haben ihn zur Berechnung von $K_A(\text{theor.}) \equiv K_F$ bei verschiedenen Lösungsmitteln benutzt; die obere Kurve in Abb. 8 zeigt die Ergebnisse (s. auch Tabelle VI). Das elektrostatische Modell versagt also wegen der selektiven Solvatation in diesem System.

Die FUOSS-GILKERSON-Gleichung [9,116] für die Assoziationskonstante K_A lautet:

$$K_A = \frac{4\pi Na^3}{3000} \exp\left(\frac{e^2}{a D kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \qquad (48)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist die Wahrscheinlichkeit für die Kollision von ungeladenen Teilchen in Lösung; nach

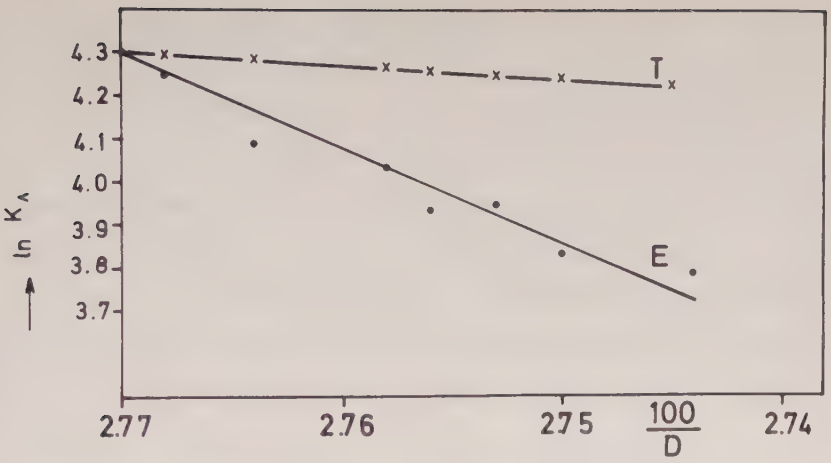


Abb. 8: $\ln K_A$ als Funktion von 100/D

E experimentelle Werte bestimmter Assoziationskonstanten

T Theoretische Werte der Assoziationskonstanten nach FUOSS [9]

dem Kontinuummodell für das Lösungsmittel ist er dem Volumen des Ions proportional und entscheidend für die Assoziation in Medien mit hoher Dielektrizitätskonstante. Der zweite Term enthält den Betrag der COULOMBschen Kräfte zwischen den Ionen; er erhöht die vorhandene Wahrscheinlichkeit und ist wichtig in Medien mit niedriger Dielektrizitätskonstante. Der letzte Term ist auf Kräfte kurzer Reichweite zurückzuführen (Solvatation): E_s ist der Energieunterschied zwischen dem solvatisierten Ionenpaar und den solvatisierten Einzelionen. Dieser Unterschied kann positiv oder negativ sein und ist dementsprechend wirksam bei dem Assoziationsvorgang in der Lösung. Wir haben Gl. (48) benutzt, um E_s-Werte zu bestimmen. Dabei haben wir allerdings einen Wert von a = 5 Å angenommen, wie er sich aus dem

STOKESschen Gesetz von $\Lambda_0\eta$ ergeben hat. Im ganzen Bereich unserer Untersuchung errechneten wir einen Wert von ca. 1,4 Kcal/M für E_s. Da die Hydratation von NO_3^- und die Ionenpaarbildung konkurrierende Prozesse sind, ist E_s vom Wassergehalt der untersuchten Lösungen unabhängig. In dem durch K_A beschriebenen Assoziationsgleichgewicht ist Wasser nicht enthalten. Der niedrige Wert von E_s kann davon herrühren, daß die zwei am Silberion besonders fest gebundenen Acetonitrilmoleküle bei der Ionenpaarbildung nicht abspalten.

Eine Genauigkeit von 0,1 % kann bei Leitfähigkeitsmessungen an normalen Elektrolyten in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln im allgemeinen als zufriedenstellend angesehen werden [77]. In der Literatur werden Genauigkeitsgrenzen von z.B. 0,05 % angegeben [54,117]. Bei wäßrigen Lösungen werden sogar Werte von 0,01 % und besser vorgestellt [32]. In letzter Zeit ist darauf hingewiesen worden, daß im allgemeinen eine Genauigkeit von 0,1 % angenommen werden kann [50]. Auf Grund der angewendeten Methode und der Sorgfalt bei den Messungen erhalten wir für unsere Leitfähigkeitsdaten meistens einen Fehler von $\pm$ 0,05 %. Wir weisen darauf hin, daß die Ergebnisse im Meßbereich von 0,25 bis 0,35 M/l H_2O in CH_3CN besonders stark variieren. Auf eine systematische Untersuchung dieser Abweichungen möchten wir hier verzichten.

III. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG

1. Spektralanalysen

Messungen von Assoziationsphänomenen mit spektroskopischen Methoden bleiben, wie oben erwähnt, normalerweise auf höhere Elektrolytkonzentrationen beschränkt. Wir haben dennoch versucht, zusätzlich Informationen für die Leitfähigkeitsmessungen an unserem Dreikomponentensystem mit Infrarot (IR)- und RAMAN (R)- Spektroskopie zu gewinnen. Es liegen schon folgende Messungen vor: Spektren von Wasser in Acetonitril [118], von Nitraten in Kristallform [119,120] und gelöst in Wasser [121] sowie in Acetonitril [122,22,123] (vgl. Abbn 9 und 10). Einige dieser Spektren stammen aus neuester Zeit; die RAMAN-Spektroskopie hat durch die Entwicklung der Lasertechnik starke Impulse erhalten. Grundlage dieser Arbeiten ist das Auftauchen oder Verschwinden von Spektralbanden bzw. die Verschiebung, Vergrößerung und/oder Aufspaltung ausgewählter charakteristischer Banden, die auf die Entstehung oder den Abbau besonderer Spezies zurückzuführen sind. In unserem ternären System sind die OH-Banden des H_2O [124], die CH_3-, C-C- und C≡N-Banden des CH_3CN [66a und b] und insbesondere die NO_3-Banden von Interesse. Diese Charakteristika sind in Tabelle VII aufgeführt.

Das freie Wassermolekül hat eine C_{2v}-Symmetrie, das freie Acetonitrilmolekül eine C_{3v}-Symmetrie. Das Nitration hat im "freien" Zustand (ohne Beeinflussung durch ein Kation im Molekül) eine D_{3h}-Symmetrie, im koordinierten Zustand als $O\text{-}NO_2$ eine C_{2v}-Symmetrie [125,129]. Die Grundschwingungen des Nitrat-

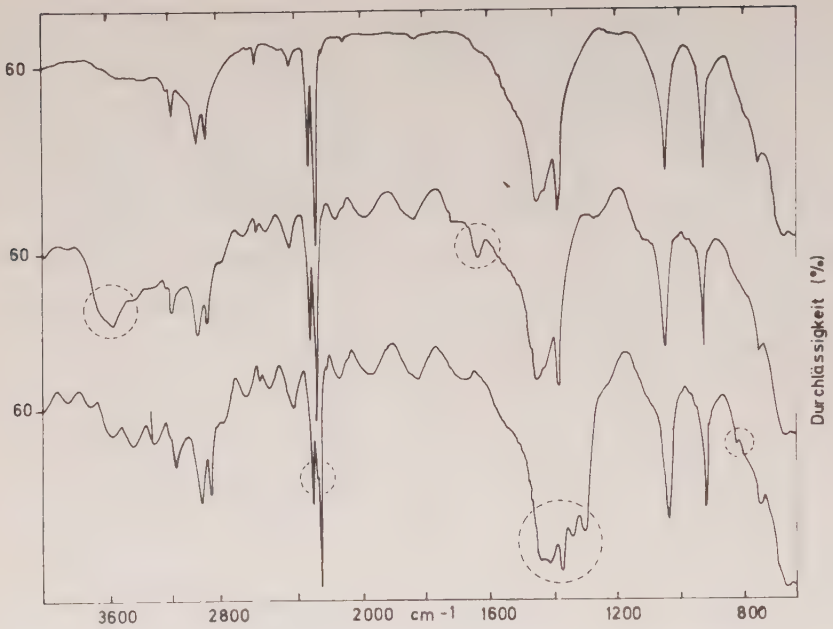


Abb. 9: IR-Spektren von Acetonitril im Bereich 650 - 4000 cm^{-1}
oben: gereinigtes Acetonitril
Mitte: wasserhaltiges Acetonitril (FLUKA)
unten: Acetonitril mit 0,471 M/l $AgNO_3$
(vgl. Tabelle VII)

ions sind wegen der besonderen Bedeutung in dieser Arbeit in Abb. 11 [126] ausführlich wiedergegeben. NO_3^- mit D_{3h}-Symmetrie hat die in Tab. VII aufgeführten Grundschwingungen [127].

Für "freie" Nitrationen ist die symmetrische Schwingung ν_1 im IR inaktiv und die Deformationsschwingung ν_2 im RAMAN-Spektrum verboten. Die Schwingungen ν_3 und ν_4 sind beide zweifach entartet. Diese Entartung ist in gebundenen Nitraten auf-

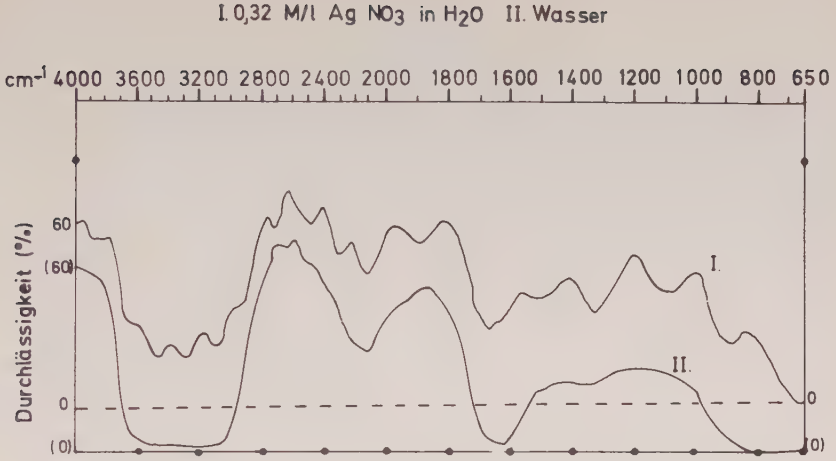


Abb. 10: IR-Spektren von Wasser im Bereich 650 - 4000 cm^{-1}
oben: 0,32 M $AgNO_3$ in Wasser
unten: reines Wasser
(vgl. Tabelle VII)

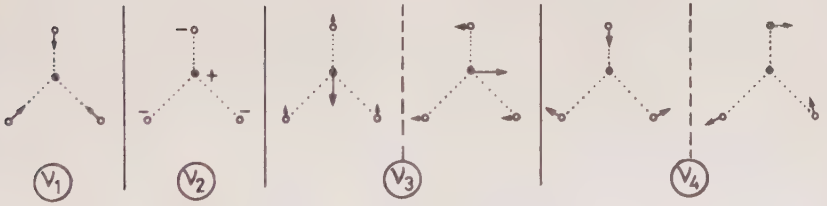


Abb. 11: Die Normalschwingungen von NO_3^-
Symmetrie D_{3h}

gehoben und führt zur resultierenden C_{2v}-Symmetrie. C_{2v} hat sechs Grundschwingungen [128]. NAKAMOTO [129] hat eine Tabelle zur Korrelation von D_{3h}- und C_{2v}-Symmetrien veröffentlicht. Im Prinzip kann also das freie Nitration von Nitratkomplexen durch

Tabelle VII

Charakteristische Schwingungen von IR (cm^{-1}) von Wasser, Acetonitril und Nitration

HO-H - Deform.	ν_2	1645	mäßig breit
Assoziation	ν_A	1900 - 2400	sehr breite Bande
O-H - Valenz.	ν_S	3280 3490 3920	3180 in CCl_4 3400 in CCl_4 3000 cm^{-1} - Bereich: sehr breite Bande mit zwei Maxima und einer Schulter
C-C - Valenz.	$\nu_4(a_1)$	918	stark in IR und R
CH_3-Deform.	$\nu_7(e)$	1044	stark im IR; sehr schwach in R
CH_3-Deform.	$\nu_3(a_1)$	1376	stark in IR und R
C ≡ N - Valenz.	$\nu_2(a_1)$	2251	sehr stark in IR und R
NO_2-Deform.	ν_4	720	Normalschwingungen des Nitrats, D_{3h}-Symmetrie (vgl. Abb. 11)
NO_2-Deform.	ν_2	831	
NO_2-Valenz. (symmetr.)	ν_1	1050	
NO_2-Valenz. (asymmetr.)	ν_3	1390	

das Erscheinen verbotener bzw. durch die Verschiebung vorhandener Linien unterschieden werden. Als Beispiel zeigen wir in Tabelle VIII das beobachtete IR-Spektrum von $AgNO_3$ [119a,b]. Dazu folgende Bemerkungen: Wegen der Auswahlregeln (s. S. 62)

Tabelle VIII

Beobachtete Nitrat-Schwingungen im IR von Silbernitrat [119a]

in Nujol [cm^{-1}]	in KCl [cm^{-1}]	Zuordnung
731 733*		ν_4
800 803*	822	ν_2
835*		
1352 1348*	1380	ν_3
	1635	$2\nu_2$
1740		
1765	1760	$\nu_1 + \nu_4$
	2350	$\nu_1 + \nu_3$

* aus [119b]

ist die Grundschwingung ν_1 bei 1050 cm^{-1} im IR verboten. In $NaNO_3$ und KNO_3 erscheint sie tatsächlich auch nicht. Bei anderen Alkalimetallen wird diese Linie sehr schwach beobachtet, wie auch als Kombinationsband beim $AgNO_3$ in Tabelle VIII. Das Spektrum von KNO_3 wird daher als typisch für ein vollständig dissoziiertes Ionenpaar angesehen, das von CH_3NO_3 als Vertreter des kovalenten Typs. Damit kann jedem Nitrationenpaar - je nach der Einordnung in dieses im IR verbotene Gebiet - ein Kovalenzgrad zugeordnet werden [128].

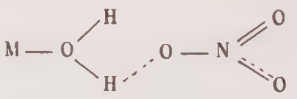
Die Aufspaltung von ν_3 ist einem unsymmetrischen Teil der Schwingung zuzuschreiben und liefert ein Kriterium für Lösungsmitteleffekte. So ist z.B. das Band bei 1360 cm^{-1} in $Ca(NO_3)_2 \cdot 5\,H_2O$ in wäßriger Lösung aufgespalten [120a]. Die Banden bei 1404 cm^{-1} und 1348 cm^{-1} (aktiv in IR und R) werden in konzen-

trierten Alkali-Nitrat - Lösungen beobachtet und auf hydratisierte Nitrate zurückgeführt [121c]. In verdünnten Lösungen ist der Kationeneinfluß nicht spezifisch. Bei höheren Konzentrationen ist dagegen die Lage, die Intensität und besonders die Halbwertsbreite der Bande eine Funktion der Kationen. Veränderungen der Halbwertsbreite sind auch auf Hydratation der Kationen zurückzuführen und können als Funktion der Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel diskutiert werden. Bei sehr hohen Konzentrationen (z.B. $NaNO_3$ oder $LiNO_3$ > 7 M/l) wird ν_4 in zwei Linien aufgespalten: 720 cm^{-1} und 740 cm^{-1}. Diese Aufspaltung wird auf Ionenwechselwirkungen zurückgeführt, wobei der Einfluß des Lösungsmittels (Wasser) nicht vernachlässigt werden kann [121c]. ν_3 und ν_4 sind entartete Schwingungen für NO_3^-. Sogar die nicht-entartete ν_2-Schwingung erscheint unter bestimmten Umständen gespalten [130].

Fünf verschiedene Mechanismen sind bei der Störung des Anions in seiner Umgebung zu berücksichtigen [131]:

a) Koordination mit dem Kation durch stark polarisierende Ionen.

b) Das Anion und das Kation werden durch ein Wassermolekül getrennt [132], wobei die Störung unabhängig vom Kation ist [133] (outer-sphere - Komplex).



c) Ionenpaarbildung in geschmolzenen Salzen von schwach polarisierenden Metallionen: z.B. $AgNO_3$ [134].

d) Verminderte Ortssymmetrie in kristallinen Salzen bei

schwach polarisierenden Metallionen.

e) Anionenwechselwirkung nach ROSS [135]: d.h. Erniedrigung der Gittersymmetrie durch "Einfrieren" freier Anionen, z.B. bei Lösungen mit quasi-kristallinen Gittern.

Die Aufspaltung der Normalschwingung ν_3 bei 1370 cm^{-1} durch den Einfluß der Anionen und der Wassermoleküle kann auf drei Weisen erklärt werden [130]:

a) Überlagerung der ν_3-Schwingung mit den Librationsfrequenzen des NO_3 um die C_3-Achse,

b) mannigfaltige Einheitszelle [136] und

c) unterschiedliche Umgebung des Nitrations [131], besonders weil die zwei Nitrat-Typen (ionisch und kovalent) unterschiedliche Strukturen haben.

Die letzten beiden Möglichkeiten können auch zu einer Aufspaltung der ν_2-Schwingung bei 800 cm^{-1} führen.

Zusammengefaßt kann gesagt werden: Die Multiplizität der Grundschwingungen des Nitrations ist nicht-äquivalenten Spezies der Nitrate zuzuschreiben [137].

Die Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER - Modell 700 IR-Spektrophotometer aufgenommen. Der Durchlässigkeitsbereich lag zwischen 650 und 4000 cm^{-1}, das Auflösungsvermögen war bei 1000 cm^{-1} besser als 5 cm^{-1}. Die Schichtdicke der Lösung zwischen den Irtran-II - Fenstern betrug konstant 0,025 mm. Wiederholte Kontrollen ergaben, daß die Spektrenqualität auch durch eine leichte Schwarzfärbung der Fenster nicht beeinträchtigt wurde.

Die RAMAN-Spektren wurden bei 514,5 nm und einer Spaltbreite von 150 μ mit einem Ar^+-Laser durchgeführt. Die Lösungen be-

fanden sich in einer vertikalen, zylindrischen QS-Zelle, die Beleuchtung erfolgte von unten.

2. Solvens-Solvens - Effekte

Die Koordination des Wassers mit Acetonitril im Bereich der OH-Schwingungen (um 3600 cm^{-1}) können nach PERLYGIN und SHAlKOVA [118], wie folgt, zusammengestellt werden (Tabelle IX).

Tabelle IX

Beobachtetes [118] Verhalten von H_2O-Schwingungen in CH_3CN (IR)

Acetonitril mit 0,0314 M/l H_2O [cm^{-1}]	Weitere Zugabe von H_2O
3540	Die Intensität und Breite der Bande nimmt zu
3615 3648	Die Banden vereinen sich für Lösungen mit mehr als 0,15 M/l H_2O
3680	Diese breite Bande verliert an Intensität und verschwindet

Die Identifizierung dieser Spektral-Banden wird in dieser Arbeit [118] diskutiert: GREINACHER, SCHERBA und SUKHOTIN schreiben das 3540 cm^{-1}-Band der symmetrischen Wasserstreckung zu, KARETNIKOV und GOLISHNIKOVA der H_2O-H_2O - Schwingung (Wasserstoffbrückenbindung?). Später sahen GOLISHNIKOVA und KARYATIN freie OH-Gruppen als Ursache an. Die Banden bei 3625 cm^{-1} (SOUMGHE und JOSIEN) und bei 3640 cm^{-1} (MOHR) werden CH_3CN-H_2O-CH_3CN zugeordnet. Die Frequenzen des CH_3CN-H_2O - Assoziates werden

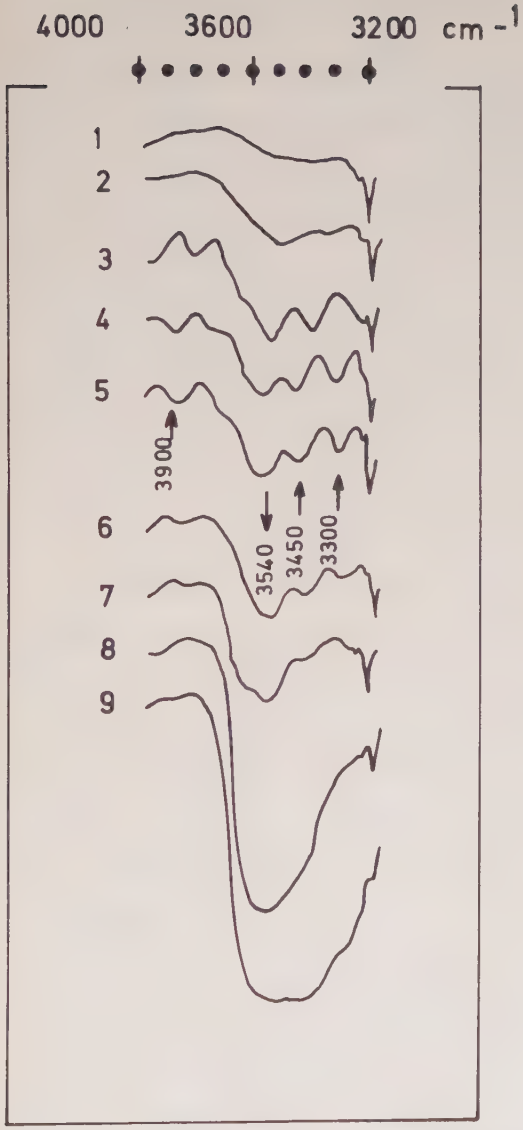


Abb. 12

IR-Sprektren von Acetonitril-Wasser - Gemischen im Bereich 3200 - 4000 cm^{-1}

(1) Reines Acetonitril
(2) 0,031 M H_2O
(3) 0,082 M H_2O
(4) 0,212 M H_2O
(5) 0,303 M H_2O
(6) 0,370 M H_2O
(7) 0,581 M H_2O + 0,00516 M $AgNO_3$
(8) 3,450 M H_2O
(9) 6,397 M H_2O + 0,416 M $AgNO_3$

Die Zahlen geben die Durchlässigkeit in % an, bezogen auf 60 % bei 4000 cm^{-1}

von SIDOROV bei 3688 cm^{-1}, von MOHR und von SOUMGHE und JOSIEN bei 3690 cm^{-1} angegeben. Darüber hinaus sind auch noch andere Zuordnungen möglich [118].

Unser Instrument war nicht empfindlich genug, um diese Fragen zu klären. Unsere Messungen sind in Abb. 12 zusammengestellt. Das Band bei 3540 cm^{-1} gewinnt mit zunehmendem H_2O-Gehalt im Lösungsmittelgemisch an Intensität und

Breite. Außerdem wurde bei niederem Wassergehalt eine Bande um 3400 cm^{-1} gefunden. Sie wird bei zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch in zwei Linien von 3300 cm^{-1} und 3460 cm^{-1} aufgespalten, verliert dabei an Intensität und ist bei 0,5 M H_2O in CH_3CN nicht mehr erkennbar.

3. Ion-Solvens - Effekte

Wechselwirkungseffekte zwischen Ionen und Lösungsmittel zeigen sich bei den Grundschwingungen des freien CH_3CN. In Tabelle VII wurde eine Zusammenstellung der in diesem Zusammenhang interessanten Frequenzen bereits gezeigt.

Bei den Spektren zweiwertiger Metallnitrate in CH_3CN [123] bleibt häufig eine Frequenz des Bandes unbeeinflußt, während andere zu höherem Wert verschoben werden. Dieser Effekt ist nur von der Art des Kations abhängig, die Konzentration spielt keine Rolle. So zeigt z.B. $Zn(NO_3)_2$ zwei neue Banden bei 2290 cm^{-1} und 2321 cm^{-1}, $Ca(NO_3)_2$ dagegen drei: bei 2277 cm^{-1}, 2290 cm^{-1} und 2304 cm^{-1}. $Hg(NO_3)_2$ hat ebenfalls zwei Zusatzbanden bei 2275 cm^{-1} und 2294 cm^{-1}. Die Koordination des Acetonitril mit den Kationen geschieht durch das Stickstoffatom des CH_3CN. In den Spektren des Lösungsmittels ist keine Aufspaltung der entarteten Schwingungen des koordinierten CH_3CN zu finden, woraus zu schließen ist, daß die C_{3v}-Symmetrie des freien CH_3CN im Komplex M-NCCH$_3$ erhalten bleibt. Die zusätzlichen Schwingungen (a_1 und e) können als Streckung der N-N - Bindung (a_1) und als Deformation (e), z.B. in dem linearen Molekül Zn-N-C-C, gedeutet werden. Sie sind unabhängig von der Anionenart, wie Messun-

gen an $Zn(NO_3)_2$ und $ZnCl_2$ zeigen (Diskussion siehe [123]). Die Zuordnung dieser Banden zu einzelnen Metallkomplexen ist allgemein unumstritten, Schwierigkeiten treten jedoch bei der Deutung der Schwingungsvorgänge auf [138].

Die neueren Arbeiten von JANZ und Mitarb. [122,65,22] über $AgNO_3$ in CH_3CN zeigen folgendes Ergebnis: Bei 2250 cm^{-1}, im Gebiet der Absorption von C ≡ N, zeigte sich ein starker Ioneneinfluß, obwohl die Bande des Acetonitrils bei 918 cm^{-1} eine Aufspaltung aufweist. In konzentrierter Lösung von $AgNO_3$ in CH_3CN (0,33 Molenbruch) wurden drei neue Banden gefunden, die von den Autoren folgendermaßen erklärt wurden:

2254 cm^{-1} freies CH_3CN

2264 cm^{-1} $[CH_3CNAg]^+$

2271 cm^{-1} $[(CH_3CN)_2Ag]^+$

Bei kleinen Konzentrationen (< 1 M) wird der 1:1-Komplex nicht beobachtet, bei Konzentrationen kleiner $2 \cdot 10^{-3}$ M verschwindet auch der Komplex $[(CH_3CN)_2Ag]^+$. Aus oben aufgeführten Gründen (s.S. 72) wird geschlossen, daß das CH_3CN auch in CH_3CN-Ag und CH_3CN-Ag-$NCCH_3$ seine C_{3v}-Symmetrie behält. Die Verschiebung der Normalschwingungen der Komplexe wird durch Normalkoordinaten vollständig geklärt [139].

Bei unseren Messungen konnten wir den koordinierten Komplex von Ag^+ mit CH_3CN beobachten. Ein Knick an der Seite der starken Absorptionsbande (für reines CH_3CN: 2250 cm^{-1}) bei 2270 cm^{-1} (IR) zeigte auch bei kleinsten Konzentrationen (0,005 M) die Anwesenheit des Komplexes $[(CH_3CN)_2Ag]^+$ an (siehe Abb. 9). Eine Aufspaltung der 918 cm^{-1}-Bande konnte bei dieser Konzen-

tration nicht nachgewiesen werden.

Eine eventuelle Wechselwirkung Nitrat-Lösungsmittel, durch die die Nitratsymmetrie von D_{3h} zu C_{2v} verändert und eine Frequenz von 1040 cm^{-1} der verbotenen Grundschwingung des Nitrats angeregt würde, konnte nicht beobachtet werden, da an dieser Stelle die Grundfrequenz ν_7 des CH_3CN liegt.

Ion-Lösungsmittel - Effekte treten in H_2O viel häufiger und stärker auf. Das wird durch einen Vergleich der Spektren von reinem Wasser und von $AgNO_3$ - Lösungen in Abb. 10 gezeigt.

4. Ion-Ion - Effekte

ADDISON u. Mitarb. [123] fanden bei ihren spektroskopischen Untersuchungen von zweiwertigen Metallnitratkomplexen in CH_3CN eine niedrigere Symmetrie als die des freien Nitrations (D_{3h}). Die gemessenen Frequenzen stimmten vielmehr mit einer C_s-Symmetrie der Art von $Zn\text{-}ONO_2$ überein. Vermutlich ist die Ionenpaarbildung die Ursache für die Deformierung der Nitrationen. Die Größe der Aufspaltung läßt den Schluß auf starke Ionenwechselwirkung zu. Ionenpaare, die durch ein Lösungsmittelmolekül getrennt sind (outer-sphere - Komplex) waren nicht nachzuweisen. Sie hätten einen starken Einfluß auf die C-H - Frequenz haben müssen; dies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Bei $AgNO_3$ in CH_3CN wurde Ionenpaarbildung durch die Multiplizität der Bande um die normal entartete, asymmetrische Strekkungsfrequenz ν_3 (1376 cm^{-1}) festgestellt [122]. Bei $AgNO_3$ in CD_3CN (bei diesem Lösungsmittel stört die starke CH_3-Deformationsfrequenz ν_3 des CH_3CN nicht) wurden im Konzentrationsbe-

reich 0,2 bis 3 M drei Absorptionsbanden gefunden. Sie werden folgendermaßen zugeordnet:

1353 cm^{-1} : freie NO_3-Ionen mit D_{3h}-Symmetrie

1306 cm^{-1} und 1411 cm^{-1}: Ionenpaare (Kation-Anion) mit C_{2v}-Symmetrie.

Die Intensität der beiden letzten Frequenzen ist konzentrationsabhängig, sie verschwinden bei 0,02 M. Zum Vergleich seien folgende Spektren genannt:

1300 ± 10 cm^{-1} und 1425 ± 3 cm^{-1} in 3 bis 9 M $AgNO_3$ in CH_3CN im IR [65],

1310 cm^{-1} und 1395 cm^{-1} in geschmolzenem $AgNO_3$ im IR [140],

1280 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} in geschmolzenem $AgNO_3$ im R [141a,b].

Diese Frequenzen werden Kontaktionenpaaren zugeschrieben auf Grund von Normal-Koordinaten-Analysen [141a,b]. Weiter kann ein Spektrum von Nitraten in Wasser als Vergleich herangezogen werden:

1340 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} in 8 M $AgNO_3$ in H_2O im R [132a].

Diese Absorptionslinien zeigten eine merkwürdige Abhängigkeit der Frequenz (also nicht nur der Intensität) von der Konzentration des Elektrolyten. Sie wurden outer-sphere - Komplexen zugeschrieben [65,142].

5. Diskussion

Unsere Spektren von Nitraten in verschiedenen Lösungsmit-

teln brachten neue Ergebnisse. Wie auf S. 72 gesagt, konnten wir den Bereich von 1040 cm^{-1}, in dem die ν_1-Frequenz des Nitrats mit reduzierter Symmetrie zu erwarten ist, aus apparativen Gründen nicht von der störenden CH_3CN-Absorptionsfrequenz abtrennen. Die im IR normalerweise verbotene ν_1-Schwingung beobachteten wir im RAMAN-Spektrum von CH_3CN mit ca. 0,37 M $AgNO_3$ und der gleichen Wasserkonzentration. Die Aufspaltung dieser Bande in 1041 cm^{-1} und 1036 cm^{-1} wird in der Literatur [22] den freien Anionen bzw. durch Kationen gestörten Anionen zugeschrieben. Das Irtran-II - Fenster absorbiert unterhalb ca. 800 cm^{-1} schon stark. Das Gebiet bei 720 cm^{-1}, in dem die ν_4-Schwingung des freien Nitrats zu erwarten ist, war uns daher nicht zugänglich. Die ν_3- und ν_2-Schwingung bei 1400 cm^{-1} und 800 cm^{-1} konnten wir gut beobachten.

a) Im Gebiet 1400 cm^{-1} sahen wir in einer Lösung von 0,47 M $AgNO_3$ in CH_3CN eine dreifache Aufspaltung: bei 1342 cm^{-1} (freies Nitration), bei 1305 cm^{-1} und bei 1415 cm^{-1} (Kontaktionenpaare der Symmetrie C_{2v}). Die Elektrolytkonzentration lag zwischen 0,4 - 0,6 M, der Wassergehalt variierte von 0,37 bis 6,3 M in CH_3CN. Die relativen Intensitäten änderten sich mit dem Wassergehalt (s. Abb. 13). (Die CH_3-Deformationsschwingung bei 1376 cm^{-1} war eine zusätzliche Hilfe beim Spektrenvergleich.) Das Spektrum mit dem niedrigsten Wassergehalt zeigte einen Rückgang der Intensität. Danach wachsen die Absorptionsbanden, allerdings nicht gleichmäßig. Bei einem Wassergehalt von 3,3 M/l verschwindet die Bande bei der kleinsten Frequenz wegen der Linienverbreiterung oder einer Frequenzverschiebung, möglicherweise aus beiden Gründen; die anderen beiden Banden wachsen weiter. Die drei Banden können folgendermaßen zugeordnet werden: Die verschwindende

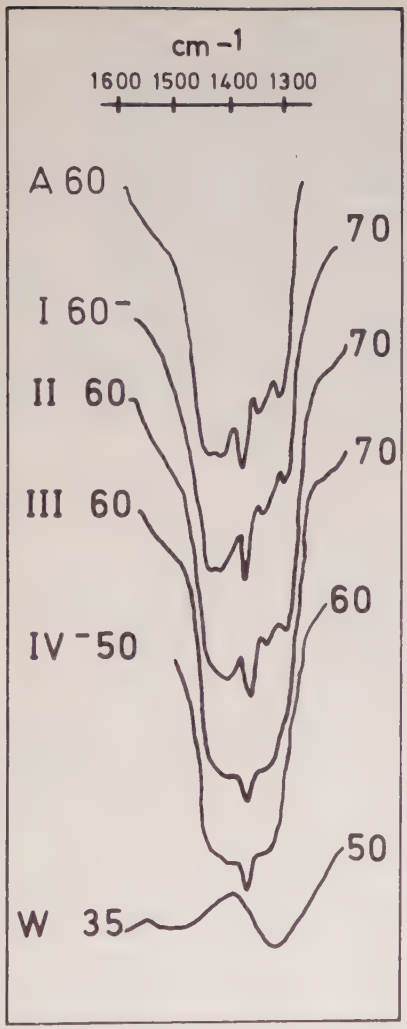


Abb. 13

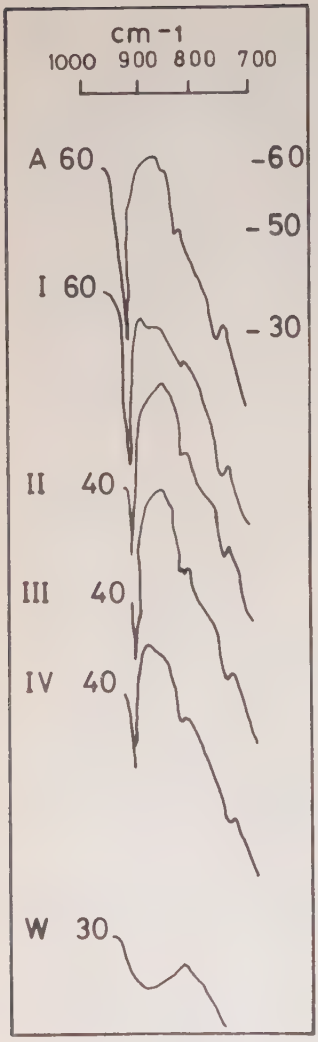
Die ν_3-Schwingungen von NO_3^- in Acetonitril-Wasser - Gemischen

A	0,47 M	$AgNO_3$ in reinem CH_3CN
I	0,37 M	$AgNO_3$ + 0,37 M H_2O
II	0,585 M	$AgNO_3$ + 0,585 M H_2O
III	0,556 M	$AgNO_3$ + 3,26 M H_2O
IV	0,416 M	$AgNO_3$ + 6,40 M H_2O
W	0,318 M	$AgNO_3$ in reinem H_2O

Die Zahlen geben die Durchlässigkeit im % an, bezogen auf 60 % bei 4000 cm^{-1}

1305 cm^{-1} - Bande ist Kontaktionenpaaren zuzuschreiben. Die 1342 cm^{-1} - Schwingung gehört zu freien Nitrationen, die 1415 cm^{-1} - Schwingung zu Assoziaten von hydratisierten Nitrationen mit Silberionen, d.h. hydratisierten Ionenpaaren. Die beiden letzten Banden wachsen mit zunehmendem Wassergehalt.

b) Diese Deutung wird unterstützt von unseren Meßergebnissen im Gebiet bei 800 cm^{-1} (s. Abb. 14 a und b). Die nicht-entartete ν_2-Schwingung des Nitrats zeigt sich in einer Lösung von 0,47 M $AgNO_3$ in CH_3CN bei 830 cm^{-1}. In unserem Spektrum erscheint sie als kleine, aber klar sichtbare Linie auf einem breiten Absorptionshintergrund. Bei fast 0,6 M H_2O zeigt sich eine zweite, ähnliche Absorptionslinie bei 840 cm^{-1}. Sie wächst mit



a

Abb. 14a

Die ν_2-Schwingungen von NO_3^- in Acetonitril-Wasser - Gemischen von 800 cm^{-1}

A	0,47	M	$AgNO_3$	in reinem	CH_3CN
I	0,37	M	$AgNO_3$	+ 0,37 M	H_2O
II	0,585	M	$AgNO_3$	+ 0,585 M	H_2O
III	0,556	M	$AgNO_3$	+ ,26 M	H_2O
IV	0,416	M	$AgNO_3$	+ 6,40 M	H_2O
W	0,318	M	$AgNO_3$	in reinem	H_2O

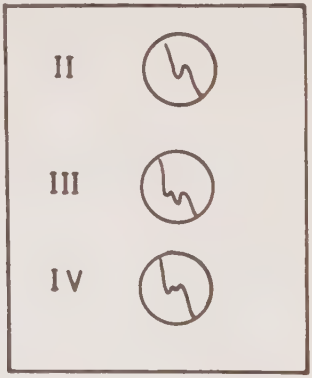
Die Zahlen geben die Durchlässigkeiten in % an, bezogen auf 60 % bei 4000 cm^{-1}

Abb. 14b

Relative Intensitäten bei 830 und 840 cm^{-1} (vergrößert aus Abb. 14a)

II 830 cm^{-1} erscheint allein,
III 840 cm^{-1} erscheint,
IV 840 cm^{-1} wächst; 830 cm^{-1} verschwindet.

Konzentrationen wie bei Abb. 14a



b

zunehmendem Wassergehalt bis 6,3 M H_2O auf Kosten der 830 cm^{-1}-Bande. Wir ordnen die 830 cm^{-1} - Schwingung wieder hydratisierten Ionenpaaren zu (s. S. 74 a)).

Die Messung der Banden bei 1400 cm^{-1} und 800 cm^{-1} sowie ihre Interpretation unterstützen sich gegenseitig und untermauern den Schluß, daß das Wasser Ionenpaare trennt. Sie bieten damit eine Erklärung für das Ergebnis unserer Leitfähigkeitsmessungen, bei denen die Assoziationskonstante durch die Zugabe von Wasser in Acetonitril sehr schnell kleiner wurde.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Beobachtungen von ionischen Assoziationsvorgängen, die z.B. bei biochemischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielen, sind besonders im Zusammenhang mit konkurrierenden Prozessen interessant. Ein solcher Vorgang ist z.B. bei der Solvatation von Elektrolyten in gemischten Lösungsmitteln zu erwarten. Diese lassen sich nur selten als ein einfaches, dielektrisches Kontinuum darstellen, selbst wenn ihre Viskosität berücksichtigt wird. Das Verhalten von Elektrolyten in reinen, organischen Lösungsmitteln oder in Gemischen untereinander und mit Wasser ist aus theoretischen und technologischen Gründen sehr interessant, zumal die experimentellen Methoden in letzter Zeit stark verbessert wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß die aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Assoziationskonstante von $AgNO_3$ in CH_3CN mit sehr geringem H_2O-Zusatz zur Berechnung von Hydratationskonstanten benutzt werden kann. Das vielfach untersuchte System Silbernitrat-Acetonitril-Wasser bietet die Möglichkeit, die Hydratationskonstante des Nitrats allein zu bestimmen: Wegen der ausgesprochen heteroselektiven Solvatation von Silbernitrat in solchen Lösungsmittelgemischen ist die Hydratation der Silberionen nach früheren Messungen stark zurückgedrängt. In unseren Untersuchungen wurde die Wasserkonzentration kleiner als 2 Mol/l gehalten; in diesem Bereich ist die Hydratation der Silberionen ganz zu vernachlässigen.

Da weiterhin die Elektrolytkonzentrationen nur zwischen

$(4 - 40) \cdot 10^{-4}$ Mol lagen, konnten die Ergebnisse theoretischer Analysen sicher angewendet werden. Diese experimentellen Randbedingungen erfordern allerdings eine erhöhte Sorgfalt bei den Messungen: Die mehrstufige Reinigung der Substanzen, insbesondere des Acetonitrils, und die exakte Kontrolle der Eigenschaften der Meßbrücke sind unerläßlich. Gemessen wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit. Mit der Leitfähigkeitsgleichung von FUOSS, ONSAGER und SKINNER wurde die Äquivalentleitfähigkeit Λ_o unendlich verdünnter Elektrolytlösungen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen und die zugehörigen Assoziationskonstanten K_A bestimmt.

Während Silbernitrat in Wasser praktisch vollständig dissoziiert ist [143], hat die Assoziationskonstante in Acetonitril den Wert 74,5 (bei 25 °C). K_A sinkt auf die Hälfte dieses Wertes, wenn die Lösung nur 0,38 Mol H_2O / Liter Acetonitril enthält. Diese Abnahme ist durch Variation der Dielektrizitätskonstante allein nicht zu erklären, da dann nur eine Verringerung um 7 % zu erwarten gewesen wäre. Der Verlauf von K_A mit $M(H_2O)$ ist auf das konkurrierende Verhalten von Ionenpaarbildung und Nitrat-Hydratation zurückzuführen. Die lineare Abhängigkeit von der Wasserkonzentration (bis $M(H_2O) = 0,6$) wird nur durch die Anlagerung von maximal einem Wassermolekül an ein Nitration erklärt. Für die Hydratationskonstante von NO_3^- ergab sich $K_1^- = 1,7$ in guter Übereinstimmung mit dem von CHANTOONI und KOLTHOFF [1] angegebenen Wert 2. Das Abbiegen der Kurve von K_A, aufgetragen gegen $M(H_2O)$, zu einem mehr horizontalen Verlauf bei der höchsten untersuchten Wasserkonzentration ist durch die Assoziation von

hydratisierten Nitrationen mit Silberionen bedingt.

Die IR-Spektren von Silbernitrat-Acetonitril-Wasser - Lösungen (0,6 molar $AgNO_3$ und 0 - 6,0 Mol Wasser / Liter Acetonitril) geben Hinweise auf Solvens-Solvens-, Solvens-Ion- und Ion-Ion-Wechselwirkungen. Die Verringerung von Kontaktionenpaaren mit zunehmender Wasserkonzentration konnte direkt verfolgt werden und unterstützt die Analyse der Leitfähigkeitsmessungen. Nicht eindeutig konnte festgestellt werden, ob bei höheren Konzentrationen von Wasser und Acetonitril die Kontaktionenpaare in freie Ionen zerfallen oder Ionenpaare gebildet werden, die zwischen den Ionen ein Wassermolekül enthalten.

V. LITERATUR

[1] M.K. CHANTOONI, jr. and I.M. KOLTHOFF, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1582 (1967).

[2] D.R. COGLY, J.N. BUTLER, and E. GRUNWALD, J. Phys. Chem. 75, 1477 (1971).

[3] H. STREHLOW und H.-M. KOEPP, Z. Elektrochem. 62, 373 (1958).

[4] a) H. SCHNEIDER und H. STREHLOW, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 309 (1962);

b) H. SCHNEIDER und H. STREHLOW, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 674 (1965);

c) H. SCHNEIDER und H. STREHLOW, Z. physik. Chem., N.F. 49, 44 (1966).

[5] M. MOOLEL und H. SCHNEIDER, Z. physik. Chem., N.F. 74, 237 (1971).

[6] H.-M. KOEPP, H. WENDT und H. STREHLOW, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 483 (1960).

[7] E.R. NITHINGALE, Proc. Seventh Intern. Conf. Coord. Chem., Stockholm and Uppsala, Sweden, June 25 - 29, 1962, Abstracts p. 217.

[8] a) P. DEBYE und J. McAULAY, Physik. Z. 26, 373 (1925);

b) P. DEBYE, Z. physik. Chem. 130, 55 (1927).

[9] R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5059 (1958).

[10] C.B. MONK, Elektrolytic Dissociation, Academic Press, New York 1961.

[11] a) J.C. JAMES, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3244 (1949);

b) G.H. NANCOLLAS, J. Chem. Soc. (1955) 1458;

c) C.W. DAVIES, J. Chem. Soc. (1938) 271.

[12] P.G.M. BROWN and J.E. PRUE, Proc. Roy. Soc. (London) 232 A, 320 (1955).

[13] T.O. DENNEY and C.B. MONK, Trans. Faraday Soc. 47, 992 (1951).

[14] a) R.K. CANNAN and A. KIBRICK, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2314 (1938);

b) D.I. STOCK and C.W. DAVIES, J. Chem. Soc. (1949) 1371.

[15] E.C. RIGHELLATO and C.W. DAVIES, Trans. Faraday Soc. 26, 592 (1930).

[16] R.P. BELL and J.E. PRUE, J. Chem. Soc. (1949) 362.

[17] a) J.A. GLEDHILL and A. PATTERSON, jr., J. Phys. Chem. 56, 999 (1952);

b) F.E. BAILEY, jr. and A. PATTERSON, jr., J. Amer. Chem. Soc. 74, 4426, 4428, 2704 (1952).

[18] G. ATKINSON and S.K. KOR, J. Phys. Chem. 69, 128 (1965).

[19] R. POTTEL, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 363 (1965).

[20] H.L. YEAGER and B. KRATOCHVIL, J. Phys. Chem. 73, 1963 (1969).

[21] B. KRATOCHVIL, E. LORAH, and C. GARBER, Anal. Chem. 41, 1793 (1969).

[22] K. BALASUBRAHMANYAM and G.J. JANZ, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4189 (1970).

[23] a) M.H. LIETZKE, R.W. STOUGHTON, and R.M. FUOSS, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 59, 39 (1968);

b) R.M. FUOSS and A. d'APRANO, J. Phys. Chem. 67, 1704, 1722, 1871 (1963).

[24] H.L. SCHLÄFER, Komplexbildung in Lösung, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[25] F. OEHME, Angewandte Konduktometrie, A. Hüttig, Heidelberg 1961.

[26] J. BRAUNSTEIN and G.D. ROBBINS, J. Chem. Educ. 48, 52 (1971).

[27] R.A. ROBINSON and R.H. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworths, London 1968.

[28] G. WARBURG, Wied. Ann. 67, 493 (1899).

[29] a) W.A. TAYLOR and S.F. ACREE, J. Amer. Chem. Soc. 38, 2403 (1916);

b) E.W. WASHBURN, J. Amer. Chem. Soc. 38, 2431 (1916);

c) G. JONES and G.M. BOLLINGER, J. Amer. Chem. Soc. 53, 411 (1931);

d) G. JONES and S.M. CHRISTIAN, J. Amer. Chem. Soc. 57, 272 (1935).

[30] H.C. PARKER, J. Amer. Chem. Soc. 45, 1366, 2017 (1923).

[31] J.E. PRUE, J. Phys. Chem. 67, 1152 (1963).

[32] R.H. STOKES, J. Phys. Chem. 65, 1277 (1961).

[33] a) T. SHEDLOVSKY, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1806 (1930);

b) K.J. MYSELS, J. Phys. Chem. 65, 1081 (1961).

[34] F. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. 60, 315 (1897).

[35] H.E. GUNNING and A.R. GORDON, J. Chem. Phys. 10, 126 (1942).

[36] a) F. SPILLNER, Chem. Ing. Techn. 28, 486 (1956);

b) ibid. 29, 24 (1957).

[37] R. CALVERT, J.A. CORNELIUS, V.S. GRIFFITHS, and D.I. STOCK, J. Phys. Chem. 62, 47 (1958).

[38] F.S. FEATES, D.J.G. IVES, and J.H. PRYOR, J. Electrochem. Soc. 103, 580, 2798 (1956).

[39] G. JONES and D.M. BOLLINGER, J. Amer. Chem. Soc. 57, 280 (1935).

[40] A.M. FELTHAM and M. SPIRO, Chem. Revs. 71, 177 (1971).

[41] T. SHEDLOVSKY, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1411 (1932).

[42] O.V. BRODY and R.M. FUOSS, J. Phys. Chem. 60, 177 (1956).

[43] H.M. DAGGETT, jr., E.J. BAIR, and C.A. KRAUS, J. Amer. Chem. Soc. 73, 799 (1951).

[44] W. WALISCH und J. BARTHEL, Z. physik. Chem., N.F. 34, 38 (1962).

[45] J. BARTHEL, Angew. Chem. 80, 255 (1968).

[46] J.L. HAWES and R.L. KAY, J. Phys. Chem. 69, 2420 (1965).

[47] J.E. LIND, jr., J.J. ZWOLENIK, and R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1557 (1959).

[48] a) G. JONES and B.C. BRADSHAW, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1780 (1933);

b) G. JONES and M.J. PRENDERGAST, J. Amer. Chem. Soc. 59, 731 (1937).

[49] G.A. FORCIER and J.W. OLVER, Electrochem. Acta 14, 135 (1969).

[50] G. KORTÜM und E. v. ZAHN, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 1228 (1970).

[51] G. JONES and R.C. JOSEPHS, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1049 (1928).

[52] a) P.H. DIKE, Rev. Sci. Instr. 2, 379 (1931);

b) W.F. LUDER, J. Amer. Chem. Soc. 62, 89 (1940);

c) D.J.G. IVES and J.H. PRYOR, J. Chem. Soc. (1955) 2104;

d) C.W. DAVIES, J. Chem. Soc. (1937) 432;

e) T. SHEDLOVSKY, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1793 (1930);

f) H. EISENBERG and R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2914 (1953);

g) H. GERISCHER, Z. Elektrochem. 58, 9 (1954);

h) J. KRÖNERT, Meßbrücken und Kompensatoren, Bd. I, R. Oldenbourg, München und Berlin 1935;

i) O. ZINKE, Hochfrequenz-Meßtechnik, S. Hirzel, Leipzig 1938.

[53] R.P.T. TOMKINS, E. ANDALAFT, and G.J. JANZ, Trans. Faraday Soc. 65, 1906 (1969).

[54] J.E. LIND, jr. and R.M. FUOSS, J. Phys. Chem. 65, 999 (1961).

[55] B. KRATOCHVIL und H.L. YEAGER, Fortschr. chem. Forsch. 27, 1 (1972).

[56] R.L. KAY, B.J. HALES, and G.P. CUNNINGHAM, J. Phys. Chem. 71, 3925 (1967).

[57] A. WEISSBERGER, E.S. PROSKAUER, J.A. RIDDICK, and E.E. TOOPS, jr., in: "Techniques of Organic Chemistry" (Ed.: A. WEISSBERGER), Vol. VII, Organic Solvents, No. 204, Interscience, New York 1955.

[58] G.J. JANZ and S.S. DANYLUK, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3846, 3850, 3854 (1959).

[59] J.F. COETZEE, G.P. CUNNINGHAM, D.K. McGUIRE, and G.R. PADMANABHAN, Anal. Chem. 34, 1139 (1962).

[60] G.P. CUNNINGHAM, G.A. VIDULICH, and R.L. KAY, J. Chem. Engin. Data 12, 336 (1967).

[61] J.F. O'DONNELL, J.T. AYRES, and C.K. MANN, Anal. Chem. 37, 1161 (1965).

[62] W. KÜHNLE, private Mitteilung.

[63] G.A. FORCIER and J.W. OLVER, Anal. Chem. 37, 1447 (1965).

[64] UV-Atlas of Organic Compounds, Vol. I, M/17, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

[65] C.B. BADDIEL, M.J. TAIT, and G.J. JANZ, J. Phys. Chem. 69, 3634 (1965).

[66] a) P. VENKATESWARLU, J. Chem. Phys. 19, 293 (1951);

b) P. NEELAKANTAN, Proc. Indian Acad. Sci. A 60, 422 (1964).

[67] S. MINC and L. WERBLAN, Electrochem. Acta 7, 257 (1962).

[68] A. d'APRANO and R.M. FUOSS, J. Phys. Chem. 73, 223, 400 (1969).

[69] a) H. FALKENHAGEN, G. KELBG und E. SCHMUTZER, in: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. II/7, 276302, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960;

b) L. FISCHER, G. WINKLER und G. JANDER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 1 (1958).

[70] W.J. HAMER, J. Electrochem. Soc. 99, 331 (1952).

[71] a) L. ONSAGER, Physik. Z. 27, 388 (1926); 28, 277 (1927);

b) L. ONSAGER and R.M. FUOSS, J. Phys. Chem. 36, 2689 (1932).

[72] R.M. FUOSS and L. ONSAGER, J. Phys. Chem. 61, 668 (1957); vgl. auch J. Phys. Chem. 62, 1339 (1958); 63, 633 (1959).

[73] E. PITTS, Proc. Royal Soc. A 217, 43 (1953).

[74] R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3301 (1957); vgl. R.M. FUOSS and C.A. KRAUS, ibid. 3304.

[75] C.W. DAVIES, Ion Association, p. 26, Butterworths, London 1962.

[76] a) R.M. FUOSS and C.A. KRAUS, J. Amer. Che . Soc. 55, 476 (1933);

b) T. SHEDLOVSKY and R.L. KAY, J. Phys. Chem. 60, 151 (1956).

[77] D.F. EVANS, C. ZAWOYSKI, and R.L. KAY, J. Phys. Chem. 69, 3878 (1965).

[78] J.L. HAWES and R.L. KAY, J. Phys. Chem. 69, 2420 (1965).

[79] G.J. JANZ and M.J. TAIT, Canad. J. Chem. 45, 1101 (1967).

[80] a) R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2659 (1959);

b) R.M. FUOSS and F. ACCASCINA, Electrolytic Conductance, Interscience, New York 1959.

[81] R.M. FUOSS and T. SHEDLOVSKY, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1496 (1949).

[82] R.M. FUOSS, L. ONSAGER, and J.F. SKINNER, J. Phys. Chem. 69, 2581 (1965).

[83] K.L. HSIA and R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3055 (1968).

[84] a) F. FERNÁNDEZ-PRINI und J.E. PRUE, Z. physik. Chem. 228, 373 (1965);

b) R.H. STOKES, J. Phys. Chem. 65, 1242 (1961).

[85] E.M. HANNA, A.D. PETHYBRIDGE, and J.E. PRUE, Electrochem. Acta 16, 677 (1971).

[86] H. FALKENHAGEN, Elektrolyte, 2. Aufl., S. Hirzel, Leipzig 1953.

[87] a) G. KELBG, Z. physik. Chem. 214, 8, 26, 141, 153 (1960);

b) D. KREMP, H. ULBRICHT und G. KELBG, Z. physik. Chem. 240, 65, 80 (1969);

c) H. ULBRICHT, Z. physik. Chem. 243, 255 (1970); 244, 125 (1970).

[88] M. EIGEN und E. WICKE, Naturwiss. 38, 453 (1951); Z. Elektrochem. 56, 551 (1952).

[89] H. FALKENHAGEN, M. LEIST und G. KELBG, Ann. Physik 6, 51 (1952).

[90] W.D. KRAEFT und W. EBELING, Z. physik. Chem. 240, 141 (1969).

[91] W.D. KRAEFT et R. SÄNDIG, J. Chim. Phys. 67, 1265 (1970).

[92] W. EBELING, Z. physik. Chem. 224, 321 (1963); 225, 15 (1964).

[93] H. ULBRICHT und H. FALKENHAGEN, Z. physik. Chem. 243, 305, 313 (1970).

[94] a) H.O. SPIVEY and T. SHEDLOVSKY, J. Phys. Chem. 71, 2165 (1967);

b) F. ACCASCINA, A. d'APRANO, and R. TRIOLO, J. Phys. Chem. 71, 3469 (1967);

c) D. SINGH und I.P. AGGARWAL, Z. physik. Chem., N.F. 73, 144 (1970).

[95] J.C. JUSTICE, J. Chim. Phys. 65, 353, 1708 (1968).

[96] R.A. ROBINSON and R.H. STOKES, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1991 (1954).

[97] B.F. WISHAW and R.H. STOKES, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2065 (1954).

[98] G.J. JANZ, A.E. MARCINKOWSKY, and I. AHMED, J. Electrochem. Soc. 112, 104 (1965).

[99] M. LEIST, Z. physik. Chem. 205, 16 (1955).

[100] B.B. OWEN, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1393 (1939).

[101] T. SHEDLOVSKY, J. Franklin Inst. 225, 739 (1938).

[102] H.M. DAGGETT, jr., J. Amer. Chem. Soc. 73, 4977 (1951).

[103] H. BRUSSET et M. KIKINDAI, Bull. Chim. France (1962) 1150.

[104] S.R.C. HUGHES and S.H. WHITE, J. Chem. Soc. (A), (1966) 1216.

[105] G. JONES and M. DOLE, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2950 (1929).

[106] S. PETRUCCI, (Ed.), Ionic Interactions, Vol. I, Chapt. 3, Academic Press, New York 1971.

[107] H. STREHLOW und W. KNOCHE, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 427 (1969).

[108] a) M. EIGEN und K. TAMM, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 93, 107 (1962);

b) A. BECHTLER, K.G. BREITSCHWERDT, and K. TAMM, J. Chem. Phys. 52, 2975 (1970).

[109] P. BERONIUS, Acta Chem. Scand. 23, 1175 (1969).

[110] A. d'APRANO and R. TRIOLO, J. Phys. Chem. 71, 3474 (1967).

[111] G. KORTÜM, S.D. GOKHALE, und H. WILSKI, Z. physik. Chem., N.F. 4, 286 (1955).

[112] J.C. JUSTICE, Electrochem. Acta 16, 701 (1971).

[113] a) R.M. FUOSS, J. Chim. Phys. 69, 1191 (1969);

b) J.C. JUSTICE, ibid. 1193.

[114] J.F. SKINNER and R.M. FUOSS, J. Phys. Chem. 68, 1882 (1964).

[115] R.M. FUOSS, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 45, 807 (1959).

[116] W.R. GILKERSON, J. Chem. Phys. 25, 1199 (1956).

[117] O.L. HUGHES and H. HARTLEY, Phil. Mag. 15, 610 (1933).

[118] I.S. PERELYGIN and A.B. SHAIKOVA, Optics and Spectry 33, 110 (1971).

[119] a) F. VRATNY, Appl. Spectr. 13, 59 (1959);

b) F.A. MILLER and C.H. WILKINS, Anal. Chem. 24, 1253 (1952).

[120] M. TSUBOI and I.C. HISATSUNE, J. Chem. Phys. 57, 2087 (1972).

[121] a) R.E. HESTER and R.A. PLANE, J. Amer. Chem. Soc. 3, 769 (1964);

b) H. LEE and J.K. WILMSHURST, Austral. J. Chem. 17, 943 (1964);

c) D.E. IRISH and A.R. DAVIS, Canad. J. Chem. 46, 943 (1968);

d) A.T.G. LEMLEY and R.A. PLANE, J. Chem. Phys. 57, 1648 (1972);

e) R.E. HESTER and R.A. PLANE, J. Chem. Phys. 45, 4588 (1966).

[122] G.J. JANZ, M.J. TAIT, and J. MEIER, J. Phys. Chem. 71, 963 (1967);

[123] C.C. ADDISON, D.W. AMOS, and D. SUTTON, J. Chem. Soc. A, (1968) 2285.

[124] D. EISENBERG and W. KAUZMANN, The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford 1969.

[125] a) J.R. FERRARO, J. Mol. Spectr. 4, 99 (1960);

b) G. NORWITZ and D.E. CHASAN, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2267 (1969).

[126] J.P. MATHIEU and M. LOUNSBURY, Disc. Faraday Soc. 9, 196 (1950).

[127] G. HERZBERG, IR- and R-Spectra of Polyatomic Molecules, p. 178, van Nostrand, New York 1945.

[128] B.M. GATEHOUSE, S.E. LIVINGSTONE, and R.S. NYHOLM, J. Chem. Soc. (1957) 4222.

[129] K. NAKAMOTO, IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley, New York 1963.

[130] a) J.A.W. DALZIEL, T.G. HEWITT, and S.D. ROSS, Spectrochim. Acta 22, 1267 (1966);

b) J.A.W. DALZIEL, M.J. HITCH, and S.D. ROSS, Spectrochim. Acta 25A, 1061 (1969).

[131] J.R. FERRARO and A. WALKER, J. Chem. Phys. 42, 1278 (1965).

[132] a) P.M. VOLLMAR, J. Chem. Phys. 39, 2236 (1963);

b) R.E. HESTER and R.A. PLANE, J. Inorg. Chem. 3, 768 (1964);

c) R.E. HESTER and R.A. PLANE, J. Chem. Phys. 38, 249 (1963).

[133] J. van der ELSKEN and D.W. ROBINSON, Spectrochim. Acta 17, 1249 (1961).

[134] G.E. WALRAFEN and D.E. IRISH, J. Chem. Phys. 40, 911 (1964).

[135] S.D. ROSS, Spectrochim. Acta 18, 225 (1962).

[136] R.S. HALFORD, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).

[137] J.M. SMITHSON and R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (1958) 457.

[138] J.C. EVANS and G.Y.-S. LO, Spectrochim. Acta 21, 1003 (1965); ibid. 857.

[139] a) V.N. FILIMOV and D.S. BYSTROV, Opt. Spectr. 12, 31 (1962);

b) K.F. PURCELL and R.S. DRAGO, J. Amer. Chem. Soc. 88, 919 (1966).

[140] J.K. WILMSHURST and S. SENDEROFF, J. Chem. Phys. 35, 1078 (1961).

[141] a) S.C. WAIT, jr. and A.T. WARD, J. Chem. Phys. 44, 448 (1966);

b) S.C. WAIT, jr., A.T. WARD, and G.J. JANZ, J. Chem. Phys. 45, 133 (1966).

[142] D.E. IRISH and G.E. WALRAFEN, J. Chem. Phys. 46, 378 (1967).

[143] I.D. McKENZIE and R.M. FUOSS, J. Phys. Chem. 73, 1501 (1969).

LEBENSLAUF

Ich, Mathew J. MOOLEL, wurde am 2. August 1932 in Changanacherry/Kerala/Indien als zweiter Sohn des Joseph G. MOOLEL und seiner Ehefrau Mary, geb. THAKADIYAL, geboren. Nach Besuch der Elementarschule in Changancherry zog ich nach Trivandrum, wo ich die High School besuchte und 1948 das School-Leaving Certificate erhielt. Nach zweijährigem University Intermediate Course am Intermediate College der Universität von Travancore/ Kerala, trat ich in die Gesellschaft Jesu ein. In den folgenden sieben Jahren durchlief ich die Ausbildung des Jesuitenordens: Spiritualität, Literatur, Philosophie, Sozialarbeit. Diese Ausbildung schloß ich mit dem Erwerben der "Licentia in Philosophia" am Sacred Heart College, Kodaikanal/Madras State ab. Von 1958 bis 1962 studierte ich Physik und Mathematik sowie die Tamul-Sprache dieser Gegend am St. Joseph's College Tiruchirapally (Universität Madras) und erwarb erstens den Gradus B.Sc. in Naturwissenschaften mit Physik als Hauptfach und zweitens den Gradus M.Sc. im Fach Physik. In dieser Zeit war ich auch als Lehrer in Ethik und Physik am Pre-University Cursus tätig. 1963 kam ich nach Italien zum Theologiestudium, das ich an der Facoltà Teologica di Chieri in Turin begann und an der päpstlichen Universitas Gregoriana in Rom mit dem Gradus "Licentia in Theologia" beendete.

Seit 1967 habe ich mein Physikstudium in Göttingen fortgesetzt. Im Oktober 1969 bestand ich die Hauptdiplomprüfung im Fach Physik mit der Note "Gut" an der Georg-August-Universität.

Die Diplomarbeit: "Entmischung in ternären Systemen und auswählende Solvatation" war am Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. STREHLOW angefertigt worden. Von Januar 1970 bis August 1972 habe ich an dem gleichen Institut die vorliegende Dissertation erarbeitet.

Während meines Studiums habe ich Vorlesungen vor allem bei den Professoren BINGEL, BORCHERS, HAASEN, LÜDERS, STREHLOW und Hg. WAGNER gehört.